

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E FARMACÊUTICAS

CAROLINA MARQUES BARBOSA

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DE
ÓLEOS VEGETAIS UTILIZANDO CATÁLISE HETEROGÊNEA**

Diadema

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E FARMACÊUTICAS

CAROLINA MARQUES BARBOSA

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DE
ÓLEOS VEGETAIS UTILIZANDO CATÁLISE HETEROGÊNEA**

Trabalho de conclusão da unidade curricular Projetos
Dirigidos em Química, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Profª. Dra. Gisele Atsuko Medeiros Hirata
Orientadora

Diadema

2020

Barbosa, Carolina Marques

Estudo da produção de biodiesel obtido a partir de óleos vegetais utilizando catálise heterogênea. / Carolina Marques Barbosa – Diadema, 2021.

65 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial)- Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2021.

Orientadora: Gisele Atsuko Medeiros Hirata

1.Biodiesel. 2.Catálise heterogênea. 3.Resina de troca iônica. 4.Óleos vegetais

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu grande avô e pai
João Marques.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por sempre me guiar no caminho certo e me dar forças para enfrentar os obstáculos da vida.

Ao meu avô/pai, João, que sempre sonhou em me ver formada e seguindo os caminhos que infelizmente pela vida que teve não conseguiu. Sei que do céu, hoje ele assiste orgulhoso esse feito. Obrigada por me ensinar a viver, por me ensinar o que é amor de verdade. Estaremos sempre juntos. Saudades eternas.

À minha avó e mãe, Eduarda e Ana por todo suporte, apoio, paciência e muito carinho durante todos os momentos da minha vida. Eu não seria nada sem vocês, essa conquista é nossa.

À minha orientadora Professora Doutora Gisele Atsuko Medeiros Hirata pela orientação, confiança, compreensão e oportunidade de realizar esse trabalho contribuindo para meu crescimento pessoal e profissional.

Aos membros do laboratório CQV, em especial ao Professor Dr. Eliezer Ladeia Gomes e a Professora Dra. Laura Plazas Tovar pelo apoio, colaboração e compartilhamento do laboratório de pesquisa, reagentes e análises.

Aos colegas de pesquisa, Gabriela Bortoletto e César Augusto, pelo apoio, conhecimento compartilhado e colaboração entre as pesquisas e análises.

Aos professores integrantes da banca que aceitaram o convite de estar participando e doando seu tempo para este trabalho.

Aos técnicos integrantes do NATEP, Robson e Cátia, que auxiliaram e possibilitaram a execução das análises dos laboratórios.

A todos os professores e funcionários da UNIFESP-Diadema, em especial ao Professor Doutor Dário Santos Júnior, pelos ensinamentos e auxílio durante estes incríveis anos de graduação.

Aos meus amigos de sala, eterna 09, Giulia, Giuliana, Isabelle, Victor, Victória Vilela por todos esses anos de graduação, por todos os momentos de companheirismo, empatia, incentivo, muito carinho e força para chegar até o final dessa jornada, sem vocês essa conquista não estaria completa.

Aos meus amigos biólogos, Adriene, Joyce e Victória Barta pelos momentos compartilhado e de descontração.

Aos meus grupos estudantis, Centro Acadêmico Simão Matias (CASM), Principia Jr. E Bateria Maloca, que me ajudaram a me desenvolver pessoalmente e profissionalmente, me ensinaram a se posicionar, assumir responsabilidades e proporcionaram a integração e

conhecimento de novas pessoas incríveis que hoje chamo de amigos.

Aos meus amados zero velhos, Henrique, Kaio e Lucas, pelos bons e inesquecíveis momentos compartilhados, pelo suporte e principalmente o incentivo e carinho.

Ao Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da UNIFESP Campus Diadema, pela oportunidade de realização do curso de graduação em Química Industrial, pelo oferecimento da estrutura e por essa experiência incrível que ficará sempre como um grande marco na minha vida.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste trabalho.

“O sucesso não tem a ver com o lugar de onde você veio, e sim com a confiança que você tem e o esforço que você está disposto a investir.”

Michelle Obama

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Óleos vegetais.....	16
2.1.1 Composição do óleo vegetal.....	17
2.2 Biodiesel.....	20
2.2.1 Questões econômicas.....	22
2.3 Matéria-prima lipídica.....	25
2.4 Catalisadores.....	26
2.4.1 Catálise homogênea básica e ácida.....	26
2.4.2 Catálise heterogênea básica e ácida.....	27
2.4.3 Resina troca iônica.....	31
2.4.3.1 Resina de troca aniônica.....	31
2.4.4 Catálise enzimática.....	33
2.5 Influência das condições de reação na produção de biodiesel.....	33
2.5.1 Razão molar de álcool:óleo.....	33
2.5.2 Temperatura de reação e velocidade da reação.....	33
3. OBJETIVOS.....	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1 Metodologia da pesquisa bibliográfica.....	36
4.2 Metodologia parte experimental.....	37
4.2.1 Pré-tratamento da resina Purolite A503S.....	37
4.2.2 Teor de voláteis na resina.....	37
4.2.3 Determinação do índice de acidez.....	38
4.2.4 Ensaio de catálise.....	39
4.2.5 Cromatografia líquida de alta performace (HPLC).....	39
4.2.6 Cromatografia líquida de alta performace (HPLC) – Curva de calibração.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43

5.1 Análise e discussão dos dados da literatura.....	43
5.1.1 Análise e discussão dos dados da literatura.....	43
5.2 Determinação de voláteis e não voláteis.....	46
5.3 Determinação do índice de acidez.....	47
5.4 Ensaios de transesterificação.....	48
5.4.1 Efeito da razão molar dos reagentes.....	49
5.4.2 Efeito da composição do óleo vegetal.....	51
5.4.3 Efeito da temperatura de reação.....	52
5.4.4 Efeito da reutilização da resina.....	52
6. CONCLUSÕES.....	54
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	57
REFERÊNCIAS.....	58
APÊNDICE A – Artigo provado para o COBEQ 2020.....	64

RESUMO

O biodiesel é um combustível renovável obtido através de óleos de origem vegetal, animal ou residuais. Ele pode ser produzido por meio de uma reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta, utilizando um catalisador homogêneo ou heterogêneo. O presente projeto tem como motivação estudar a produção do biodiesel a partir de óleos vegetais por via etanólica e por catálise heterogênea. Para estes fins, realizou-se uma revisão bibliográfica e iniciou-se os estudos utilizando como catalisador a resina de troca iônica Purolite A503S, a resina foi doada e escolhida para comparar os resultados obtidos com os encontrados por outros autores que utilizaram resinas com caráter semelhante a da Purolite. A quantificação de ésteres etílicos de ácidos graxos foi realizada em cromatógrafo líquido de alta performance (HPLC), o teor de ácidos graxos livres por meio de titulação e, por último, o teor de voláteis e não voláteis foi determinado via gravimetria. No presente trabalho, foram estudadas duas razões molares óleo/álcool 1:9 e 1:15, obtendo-se maior rendimento para as reações com razão 1:9. Também foi observado, como esperado, que óleos refinados apresentam maiores rendimentos de reação do que os óleos degomados, que o aumento de temperatura da reação teve efeito positivo com maior rendimento de ésteres etílicos (temperaturas de 60 °C e 70 °C) levando em consideração a temperatura máxima de operação da resina e, por último, obteve-se um rendimento de 34,9 % de biodiesel para o reuso da resina no seu primeiro ciclo. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Dessa forma, encontrou-se os melhores rendimentos para os óleos refinados de canola e milho, 76,4 % e 72,7 %, respectivamente, utilizando 10 % de catalisador não reutilizado a uma temperatura de 60 °C e com uma razão molar de 1:9, confirmando-se a viabilidade de uso da resina Purolite A503S para produção de biodiesel via catálise heterogênea a partir de óleo vegetal e etanol.

Palavras-chave: Catálise heterogênea; Biodiesel; Óleos vegetais; Resina de troca iônica.

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable fuel obtained through oils of vegetable, animal or residual origin. It can be produced through a transesterification reaction of vegetable oils with short chain alcohols, using a homogeneous or heterogeneous catalyst. The purpose of this project is to study the production of biodiesel from vegetable oils through ethanol and by heterogeneous catalysis. For these purposes, a bibliographic review was carried out and studies started using the Purolite A503S ion exchange resin as a catalyst, the resin was donated and chosen to compare the results obtained with those found by other authors who used resins with similar character Purolite's. The quantification of fatty acid ethyl esters was performed in a high performance liquid chromatograph (HPLC), the content of free fatty acids by means of titration and, finally, the content of volatile and non-volatile was determined via gravimetry. In the present study, two molar ratios oil / alcohol 1:9 and 1:15 were studied, obtaining a higher yield for reactions with a 1:9 ratio. It was also observed, as expected, that refined oils have higher reaction yields than degummed oils, that the increase in reaction temperature had a positive effect with higher yield of ethyl esters (temperatures of 60 ° C and 70 ° C) taking into account taking into account the maximum operating temperature of the resin and, finally, a 34.9% biodiesel yield was obtained for the resin reuse in its first cycle. All tests were performed in triplicate. Thus, the best yields for refined canola and corn oils were found, 76,4 % and 72,7 %, respectively, using 10 % of unused catalyst at a temperature of 60 ° C and with a molar ratio of 1:9, confirming the feasibility of using Purolite A503S resin for the production of biodiesel via heterogeneous catalysis from vegetable oil and ethanol.

Keywords: Heterogeneous catalysis; Biodiesel; Vegetable oils; Ion exchange resin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Preços mundiais de exportação de óleo bruto e óleos vegetais de 2015 a 2021.....	17
Figura 2. Esquema de reação da formação de triacilgliceróis (TAGs) a partir de uma molécula de glicerol.....	18
Figura 3. Estruturas químicas do monoacilglicerol (MAG), diacilglicerol (DAG) e triacilglicerol (TAG).....	18
Figura 4. Bilhões de litros de biodiesel produzidos em 2018 por cada país.....	23
Figura 5. Evolução da produção de biodiesel (B100) no Brasil de 2010 a 2019.....	24
Figura 6. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) de 2010 a 2019.....	25
Figura 7. Mecanismo de reação da catálise heterogênea ácida.....	28
Figura 8. Reação simultânea simplificada de esterificação e transesterificação	30
Figura 9. Mecanismo de transesterificação por catálise heterogênea básica. “B” representa o catalisador básico, “R” representa o grupo alquil de cadeia curta do álcool, o R’, R’’, R’’’ são o grupo alquil de cadeia longa.....	30
Figura 10. Cromatograma para quantificação da amostra contendo os produtos da reação de transesterificação dos óleos vegetais para a amostra comercial de acilglicerol do óleo de soja.....	40
Figura 11. Curva de calibração para o oleato de etila.....	42
Figura 12. Aparato experimental para as reações de transesterificação.....	48
Figura 13. Cromatograma do óleo de milho refinado (a) e do produto de reação da transesterificação etanólica para o óleo de milho (b). AG: ácidos graxos, MAG: monoacilgliceróis, DAG: diacilgliceróis, TAG: triacilgliceróis e EE: ésteres etílicos.....	49
Figura 14. Rendimento dos éteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de canola em diferentes razões molares óleo:etanol utilizando a resina Purolite A503S como catalisador.....	50
Figura 15. Rendimento de éteres etílicos a partir da transesterificação de diferentes óleos vegetais (canola e milho redinados e milho degomado) a 60 °C utilizando a resina Purolite	

A503S como catalisador. Razão molar óleo:etanol 1:9, 10 % de catalisador.....	51
Figura 16. Rendimento de éteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de canola em diferentes temperaturas utilizando a resina Purolite A503S como catalisador. Razão molar óleo:etanol 1:9, 10 % de catalisador.....	52
Figura 17. Rendimento de éteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de canola, milho e milho degomado na temperatura 70 °C utilizando a resina Purolite A503S e para a resina reutilizadas (1° ciclo) como catalisador. Razão molar óleo:etanol 1:9, 10 % de catalisador.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição de ácidos gráxos em diferentes tipos de óleos vegetais	19
Tabela 2. Propriedades físicas de óleos vegetais	20
Tabela 3. Propriedades técnicas do biodiesel	20
Tabela 4. Condições de reação e porcentagem de conversão em ésteres para diferentes óleos vegetais e diferentes catalisadores heterogêneos	28
Tabela 5. Características físico-químicas da resina Purolite A503S	32
Tabela 6. Condições reacionais utilizando diferentes tipos de óleos vegetais e catalisadores e seus respectivos rendimentos	34
Tabela 7. Relação de artigos encontrados nas bases de pesquisa utilizadas para cada palavra-chave.....	36
Tabela 8. Condições de reação de transesterificação para cada tipo de óleo	39
Tabela 9. Concentrações usadas na obtenção da curva de calibração.....	41
Tabela 10. Resinas utilizadas pelos autores mencionados na análise e discussão de dados.....	46
Tabela 11. Porcentagem em peso da resina Purolite A503S antes e depois do pré-tratamento.....	47
Tabela 12. Valores de índice de acidez dos óleos vegetais.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS

AG	Ácidos Graxos
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	American Oil Chemists' Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
B100	Biodiesel puro
CESM	Centro de Equipamentos e Serviços Multiusuários
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
C ₁₈	Grupo octadecilsilano
DAG	Diacilgliceróis
EE	Éstere Etílico
FAME	Fatty acid methyl ester (éster metílico de ácido graxo)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
MAG	Monoacilgliceróis
PDA	Detecto de arranjo de diodos
TAG	Triacilgliceróis
USDA	United States Department of Agriculture
UV	Ultravioleta

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel pode ser obtido através de óleos de origem vegetal, animal ou residual, sendo assim, produzido a partir de fontes renováveis. O biodiesel é um combustível biodegradável, também possui impacto ambiental causado pela sua queima menor se comparado com os combustíveis fósseis e possui uma alta compatibilidade com o diesel podendo ser substituído parcialmente ou totalmente. (DEMIMBRAS *et al.*, 2009). Os óleos vegetais são os tipos de óleos mais utilizados para a produção de biodiesel, por serem compostos principalmente por triacilglicerídeos, que são formados pela esterificação de ácidos graxos (AG) com glicerol (MEHER *et al.*, 2004). Apesar de serem importantes para a produção de biodiesel, altos teores de AG livres podem comprometer a eficiência do processo de produção pela rota convencional (catálise homogênea básica), por provocarem a formação de sabão e assim, aumentarem a viscosidade do produto final (DEBONI *et al.*, 2017).

A produção de biodiesel pode ser feita a partir da catálise heterogênea ácida ou básica. As vantagens desse tipo de catálise é a facilidade de separação do catalisador do produto final, sendo possível a sua reciclagem e reutilização, redução de perdas do produto no processo final de recuperação e purificação do mesmo e geração de menos efluentes (ALVES *et al.*, 2011). Entretanto, são necessárias temperaturas de reação mais altas e uma razão estequiométrica molar de reação maior, comparado a catálise homogênea.

Desta forma, o objetivo deste estudo foi avaliar a produção de biodiesel via catálise heterogênea a partir de óleos vegetais utilizando o etanol como solvente, verificar a reutilização do catalisador heterogêneo e devido ao cenário atual, complementar o estudo com o levantamento bibliográfico para embasar a discussão dos resultados obtidos pelos experimentos realizados antes da “pandemia – covid-19”. A resina, Purolite A503S foi utilizada como catalisador da reação de transesterificação no presente trabalho, devido as suas características catalíticas e adsorvente, como também pelas suas vantagens técnicas e ambientais. Após um ciclo de transesterificação, a resina Purolite A503S foi separada e reutilizada para avaliação da sua atividade catalítica.

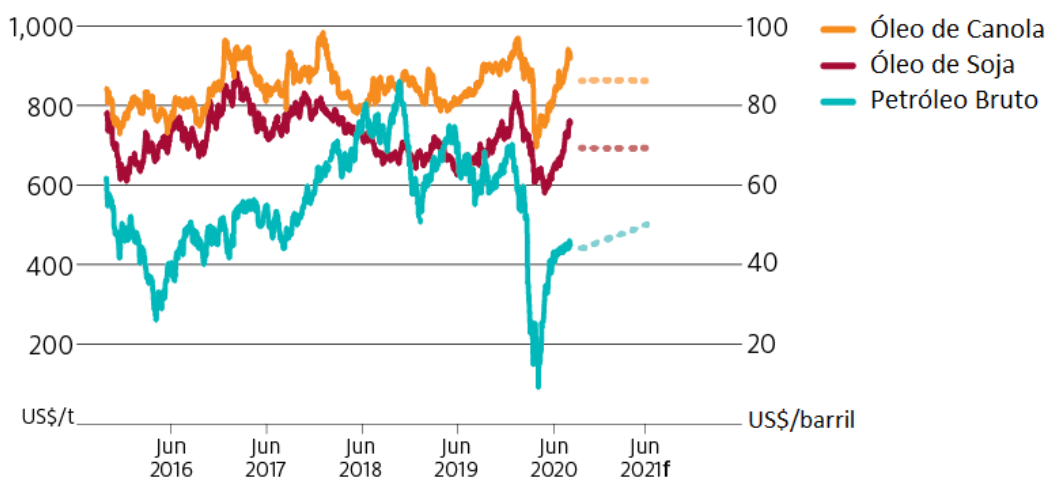
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óleos Vegetais

A importância dos óleos vegetais no mercado mundial vem crescendo cada vez mais, além da comum aplicação no mercado alimentício, eles vêm ganhando força no mercado de lubrificantes para aplicações industriais e no mercado de transporte.

De acordo com a United States Department of Agriculture (USDA, 2020), era estimada a produção mundialmente de cerca de 575 milhões de toneladas de sementes de oleaginosas, com aumento significativo na safra de soja e girassol. No entanto, os valores de semente caíram em 2020/21 devido ao aumento na oferta de petróleo bruto e consequente diminuição do consumo do biodiesel causados pela COVID-19. Apesar da produção de óleos vegetais se manter inalterada (cerca de 203 milhões de toneladas), estima-se que o mercado global cresça 5,14 % de 2020 a 2025 (USDA, 2020). A Figura 1 mostra os preços mundiais de exportação de petróleo bruto e óleo vegetal (canola e soja) de 2015 até 2021.

Figura 1 - Preços mundiais de exportação de óleo bruto e óleos vegetais de 2015 a 2021.



Fonte: CME group; IGC; US Energy Information Administration. (2019)

Mundialmente, os óleos vegetais mais utilizados para a produção de biodiesel são o óleo de soja, canola e palma. Com os efeitos de restrições de transporte por causa da Pandemia enfrentada no ano de 2020 tem-se uma queda no valor desses produtos, porém apesar da queda nos preços por tonelada, a produção de soja tende a aumentar nos Estados Unidos e Brasil nos próximos anos, batendo valores recordes (USDA, 2020).

O Brasil é o segundo maior produtor de soja do mundo, ficando atrás dos Estados Unidos

e, de acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), o país colheu 4,7 % de soja a mais que a temporada anterior, cerca de 120 milhões de toneladas soja. Apesar do estado do Mato Grosso ter sido o que mais colheu soja no país (35,4 milhões de toneladas), Roraima aumentou sua produção em 38,1 % se tornando o maior estado produtor de soja no Brasil, com cerca de 149,2 mil toneladas produzidas. Em segundo está o estado de São Paulo com aumento de 31 % (3,958 milhões de toneladas) e em terceiro, o estado do Paraná com 20,7 milhões de toneladas (DATAGRO, 2020).

Além da soja, o Brasil também tem uma grande produção de milho no Centro-Sul do país, com um aumento na safra de 2019/20 de cinco pontos percentuais em um mês (94,2 % da produção), ficando acima da média dos últimos cinco anos (86,2 %) (DATAGRO, 2020).

Além dos famosos óleos de soja e milho, pesquisadores brasileiros destacam o uso de outros óleos para a produção de biodiesel, como o óleo de palma (dendê), macaúba e canola. A maior quantidade de óleo vegetal extraído no mundo é proveniente da palma, sendo uma planta com alta densidade energética (4 mil kg de óleo/hectare) se comparado com a soja (500 kg de óleo/hectare) (EMBRAPA AGROENERGIA, 2020). Já a macaúba é uma espécie nativa brasileira que possui diversas aplicações e produz cerca de 4 mil kg de óleo/hectare. A canola é a terceira maior oleagionosa usada para obtenção de óleo vegetal no mundo cerca de 1,5 mil kg de óleo/hectare. O Brasil já possui 40 mil hectares plantados de canola e ainda há um grande potencial para o aumento das plantações devido a facilidade de adaptação ao clima e por ser uma espécie com ciclos curtos e anuais (EMBRAPA AGROENERGIA, 2020).

É possível encontrar gorduras e óleos vegetais em diversos tipos de matérias-primas, mas apesar dessa grande variedade não são todas as fontes que são capazes de produzir produtos com valor agregado e importância econômica (O'BRIEN, 2009).

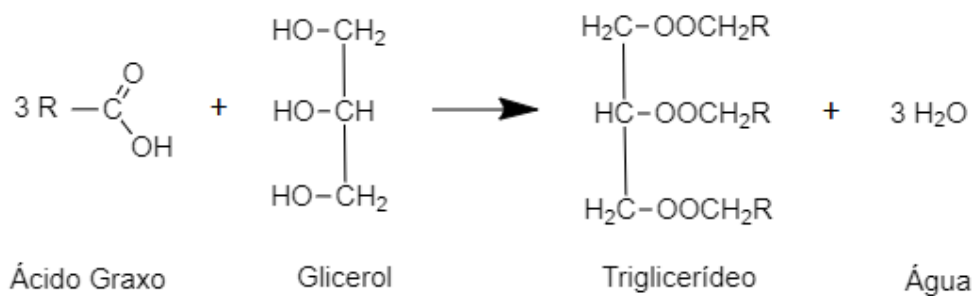
2.1.1 Composição do óleo vegetal

O óleo bruto é classificado como o material que é extraído da matéria-prima através de um processo de extração. Em geral, os óleos vegetais podem ter entre 96 à 98 % de triacilgliceróis (TAGs), os 2 a 4 % restantes são componentes solúveis em gordura e entre eles podemos citar os monoacilgliceróis (MAG), diacilgliceróis (DAG), ácidos graxos (AG), fosfolípidos, esteróis, tocoferóis, tocotrienóis, traços de alguns metais, compostos originados da decomposição dos TAGs e pigmentos (GUPTA, 2008).

O TAG é formado por três moléculas de AG que se unem a uma molécula de glicerol através da ligação das três hidroxilas (-OH) do glicerol aos radicais carboxílicos do AG

(GUPTA, 2008). A Figura 2 mostra a formação do TAG a partir de uma molécula de glicerol.

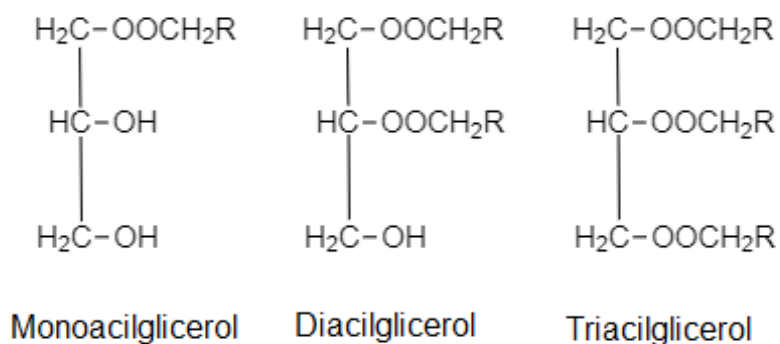
Figura 2 - Esquema de reação da formação de triacilgliceróis (TAGs) a partir de uma molécula de glicerol.



Fonte: Próprio Autor.

A maneira como ocorre a substituição dos grupos hidroxilas do glicerol pelos ácidos graxos vai determinar o tipo de composto que será formado. Quando uma molécula de hidroxila é substituída por um AG temos a formação de um MAG, quando duas hidroxilas são substituídas por dois AG é formado o DAG e como mencionado anteriormente, a substituição de três hidroxilas por três AG dá origem ao TAG (GUPTA, 2008). A Figura 3, mostra a estrutura do MAG, DAG e TAG.

Figura 3 - Estruturas químicas do monoacilglicerol (MAG), diacilglicerol (DAG) e triacilglicerol (TAG), respectivamente.



Fonte: Próprio Autor.

Os AG encontrados nos óleos são essenciais para a saúde humana, já que esses AG

geralmente são aqueles que o corpo humano não consegue sintetizar sozinho. As gorduras e óleos possuem características especiais, como adição de sabor, textura, saciedade e lubricidade aos alimentos, além disso fornecem uma maior quantidade de energia/calorias dos três principais macronutrientes (carboidratos, proteínas e gorduras) (O'BRIEN, 2009).

Os principais fatores que devem ser levados em consideração na escolha do tipo de matéria-prima para a produção de biodiesel são a composição química e as propriedades físico-químicas do óleo vegetal. A Tabela 1 compara a composição de vários tipos de óleos vegetais em relação aos seus ácidos graxos. O tamanho da cadeia do AG e os graus de saturação ou insaturação presentes vão influenciar diretamente a produção do biodiesel e a qualidade do produto obtido (AMBAT *et al.*, 2018).

Tabela 1 - Distribuição de ácidos graxos em porcentagem de diferentes tipos de óleos vegetais.

Ácido Graxo	Óleo Vegetal					
	Palma	Girassol	Canola	Milho	Soja	Oliva
Láurico	-	-	-	-	-	-
Mirístico	0,5-2	-	-	-	-	-
Palmítico	39-48	5-8	1-3	10-12	6-10	9-10
Esteárico	3-6	2-6	0-1	0-3	2-5	2-3
Oleico	36-44	15-40	10-15	20-30	20-30	72-85
Linoleico	9-12	30-70	12-15	45-60	50-60	10-12
Linolênico	-	3-5	8-12	0-1	5-11	0-1
Araquídico	-	-	7-10	0-1	-	-
Eicosenóico	-	-	-	-	-	-
Erúico	-	-	45-60	-	-	-

Fonte: Ambat et al., 2018.

Altos teores de AGs livres presentes nos óleos requerem maior tempo de reação e temperaturas altas para obter a síntese do biodiesel, portanto, o tipo de catalisador que será utilizado na reação irá depender da quantidade de AG presente no óleo (AMBAT *et al.*, 2018). A Tabela 2 mostra as propriedades físico-químicas dos óleos vegetais mais utilizados para a produção de biodiesel.

Tabela 2 - Propriedades físicas de óleos vegetais.

Óleo Vegetal	Saponificação (mg KOH/g)	Iodo (g I ₂ /100g)	Acidez (mg KOH/g)
Canola	188-193	109-126	0,60-0,80
Oliva	184-196	75-94	0,94-2,11
Milho	187-198	103-140	0,10-5,72
Palma	186-209	35-61	6,90-50,80
Soja	189-195	117-143	0,10-0,20
Girassol	186-194	110-143	0,20-0,50

Fonte: Ambat et al., 2018.

22 Biodiesel

O grande uso de recursos oriundos de fonte fóssil vem preocupando a sociedade devido aos grandes impactos ambientais que eles geram e geraram durante anos, além disso já é de conhecimento mundial que os recursos fósseis são limitados e que estão ficando escassos rapidamente devido ao seu uso exacerbado (LIN *et al.*, 2011). Essas e outras preocupações impulsionaram a busca por fontes de energia alternativas e mais sustentáveis. Uma alternativa é o uso de recursos de energia obtida através de fontes biológicas, por exemplo, óleos e gorduras (KNOTHE, 2010).

No setor de combustíveis, utilizando como matéria-prima os óleos e gorduras como fontes de energia temos o biodiesel como o combustível que mais se destaca. O biodiesel é um líquido amarelo âmbar claro, não inflamável (ponto de inflamação 423 K), não tóxico e biodegradável. A Tabela 3 mostra as propriedades técnicas do biodiesel.

Tabela 3 - Propriedades técnicas do Biodiesel.

Nome comum	Biodiesel
Nome químico comum	Éster alquílico de ácidos graxos
Fórmula química	Ésteres metílicos C ₁₄ -C ₂₄ ou C ₁₅ - 25H ₂₈₋₄₈ O ₂
Faixa de viscosidade cinemática (mm²/s, a 313K)	3,3 – 5,2
Faixa de densidade (kg/m³, a 288K)	860-894
Faixa de ponto de ebulição (K)	> 475
Intervalo de ponto de inflamação (K)	420-450
Faixa de destilação (K)	470-600
Pressão de vapor (mmHg, a 295 K)	< 5

Solubilidade em água	Insolúvel em água
Aparência física	Líquido claro escuro a claro
Odor	Leve odor a mofo/sabão
Biodegradabilidade	Mais biodegradável que o petrodiesel
Reatividade	Estável, mas possuem agentes oxidantes fortes

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biodiesel (ANP), 2019.

O biodiesel é constituído por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa provenientes de óleos vegetais ou gorduras animais, obtidos a partir da reação de transesterificação desses óleos ou gorduras com um álcool (ASTM, 2015). Os óleos vegetais são os tipos mais utilizados para a produção de biodiesel por serem compostos que possuem grandes quantidades de AG com glicerol formam triacilglicerídeos (MEHER *et al.*, 2004). Os AGs são ácidos monocarboxílicos, com um grupo terminal carboxila ($-\text{COOH}$) ligado a uma cadeia longa alquílica, essas cadeias podem ser saturadas ou insaturadas (RODRÍGUEZ, 2014). Eles são os principais responsáveis pelas características físico-químicas dos óleos. Apesar de serem importantes para a produção de biodiesel, altos teores de AG livres podem comprometer a eficiência do processo de produção pela rota convencional (catálise homogênea básica) por provocarem a formação de sabão e assim, aumentarem a viscosidade do produto final (DEBONI, 2009).

Para um combustível ser considerado alternativo e substituto ao petrodiesel, ele deve ser tecnicamente e economicamente viável, deve atender as questões ambientais envolvidas e ter um acesso facilitado. Além de atender esses quesitos, o biodiesel também ajuda na redução líquida de emissões de gases do efeito estufa, já que o CO_2 produzido na sua queima é em parte reabsorvido pelos vegetais que produzem os óleo, além disso ele também contribui para o desenvolvimento econômico e social de países em desenvolvimento (DEMIRBAS, 2009).

Apesar do biocombustível ser considerado um combustível alternativo é preciso levar em consideração alguns fatores muito importantes, como matéria-prima, a tecnologia do veículo que vai utilizar o biodiesel e o ciclo de direção (DEMIRBAS, 2009).

O uso de óleo vegetal puro como combustível é prejudicial aos motores a diesel devido à sua alta viscosidade cinemática (faixa de $28\text{-}40\text{ mm}^2/\text{s}$), entre os fatores prejudiciais podemos citar a formação de depósitos e coque no injetor (KNOTHE, 2010). Ao realizar a reação de transesterificação, o óleo tem sua viscosidade reduzida (faixa $4\text{-}5\text{ mm}^2/\text{s}$), se aproximando a

viscosidade dos petrodieseis (KNOTHE, 2010). O biodiesel também reduz o desgaste nos motores a diesel a longo prazo, devido a presença de ésteres metílicos que melhoram as propriedades de lubrificação da mistura de diesel (cerca de 66% melhor lubrificante que o petrodiesel) (DEMIRBAS, 2009).

Dentre as desvantagens do uso do biodiesel, pode-se citar os problemas operacionais de partida a frio, menor armazenamento de energia, maior corrosão em peças, maior custo de produção e insuficiência na quantidade de produção para substituir por completo os combustíveis de origem fóssil (DEMIRBAS, 2009).

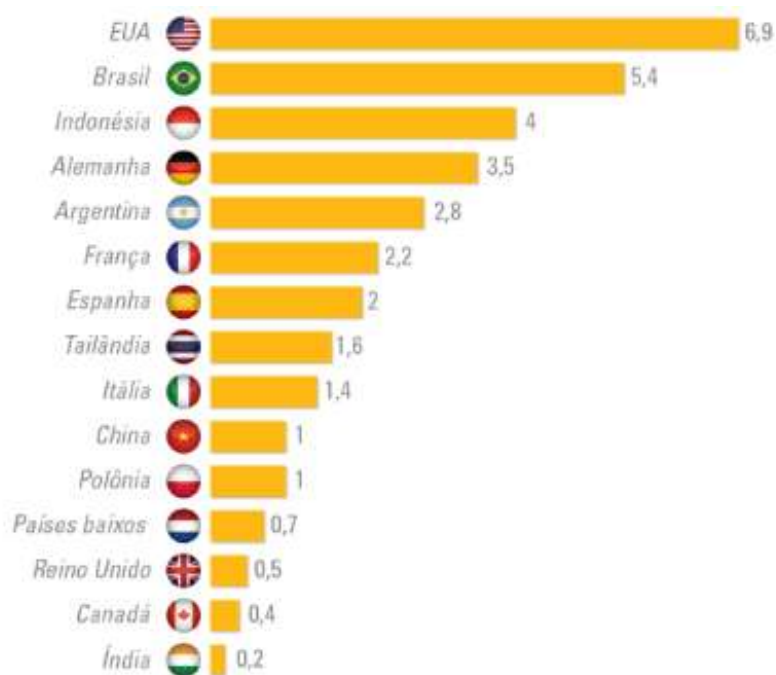
Em geral, o biodiesel produzido é originado principalmente do óleo de soja, seguido do óleo de colza e óleo de palma, podendo também ser produzido a partir de matéria-prima de origem animal, como sebo bovino e ovino e óleo de aves (SÁEZ-BASTANTE *et al.*, 2015; ANP, 2019). Diversos parâmetros influenciam o desempenho da reação de conversão, dentre eles pode-se citar o tipo e qualidade da matéria-prima, a razão molar álcool:óleo, a temperatura da reação, o tipo e a quantidade de catalisador utilizado e o tempo de reação (LIN *et al.*, 2011; DEBONI, 2009). Nas próximas seções serão abordados esses itens e suas influências.

2.2.1 Questões Econômicas

O biodiesel pode custar cerca de 1,5 a 3 vezes mais que o diesel tradicional, possuindo um custo próximo ao da gasolina (DEMIRBAS, 2009). Os Estados Unidos é o maior produtor de biodiesel produzindo cerca de 6,9 bilhões de litros no ano de 2018, em segundo lugar com 5,4 bilhões de litros produzidos vem o Brasil (EMBRAPA, 2018).

A Figura 4 mostra a produção mundial de biodiesel de cada país em 2018.

Figura 4 - Bilhões de litros de biodiesel produzidos em 2018 por cada país.

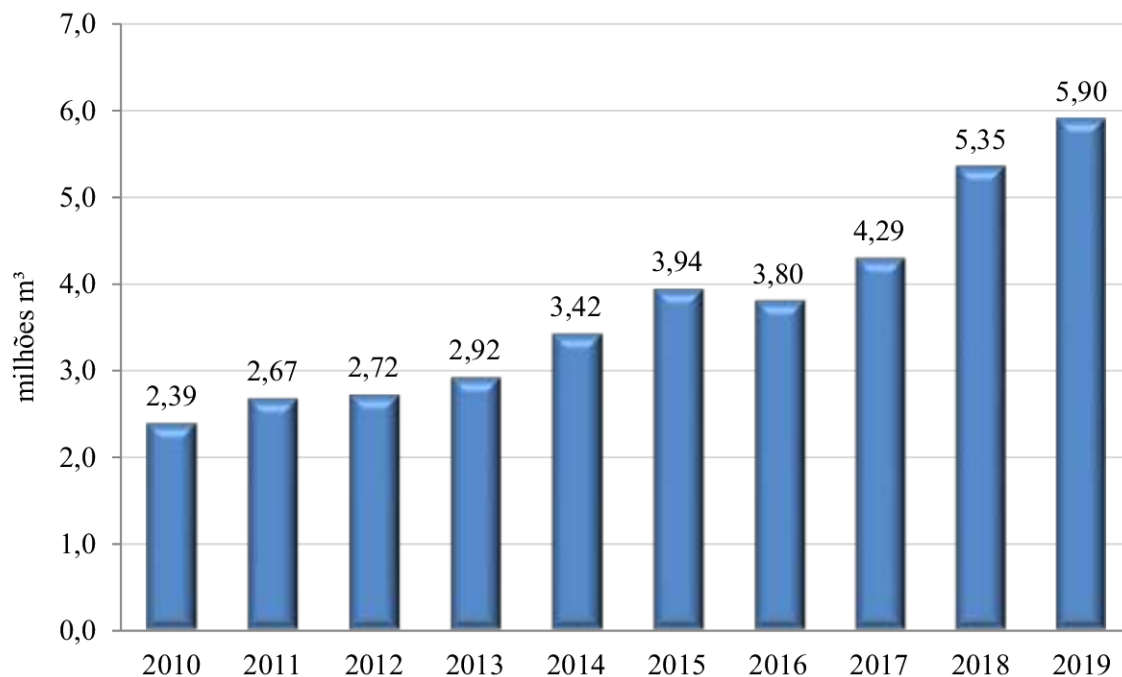


Fonte: Curso Embrapa (2020).

Em 2019, de acordo com a Lei nº 13.263/2016 a proporção de biodiesel adicionada ao diesel passou de 10 % para 11 %. A indústria brasileira tem capacidade nominal de produção do biodiesel (B100) de aproximadamente 9,2 milhões de m³. Porém, a produção de 2019 foi de 64,1 % da capacidade total, com um aumento de 10,3 % em relação ao ano de 2018 (ANP, 2019). O aumento na produção do biodiesel em todo o país, gera cerca de 500 mil empregos e envolve aproximadamente 100 mil agricultores familiares recebendo apoio técnico e de crédito (ANP, 2019).

A região Centro-Oeste é a maior produtora de biodiesel, produzindo cerca de 41,4 % da produção total do país, seguida da Região Sul produzindo cerca de 40,6 % da produção nacional (ANP, 2019). A Figura 5 mostra a evolução na produção de biodiesel (B100) no país, de 2010 a 2019.

Figura 5 - Evolução da produção de biodiesel (B100) no Brasil de 2010 a 2019.

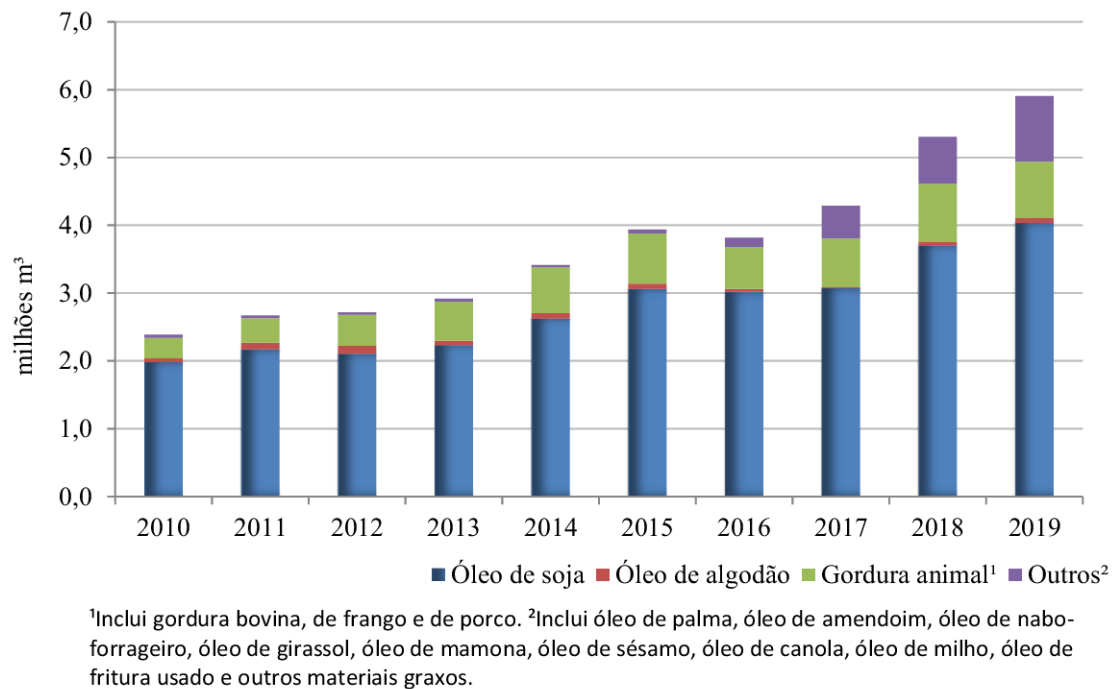


Fonte: ANP/SPC (2019).

Vários óleos são utilizados no mundo todo para fabricar biodiesel, o tipo de óleo que é utilizado por cada país irá depender da sua região, clima, condições de solo e disponibilidade (LIN *et al.*, 2011). Por exemplo, nos Estados Unidos é mais utilizado o óleo de soja, na maioria dos países da Europa o mais empregado é o óleo de colza e na Malásia e Indonésias, utiliza-se muito o óleo de coco e de palma (EMBRAPA, 2019).

Atualmente, 68,3 % do biodiesel produzido no Brasil é originado do óleo de soja, sendo o Brasil o segundo maior produtor de soja do mundo (ANP, 2019). Outras fontes de matéria-prima vem ganhando força no uso da produção de biodiesel, como óleo de palma, girassol, mamona, canola, milho, óleo de fritura entre outros. Por último, temos o uso de gordura animal com 14,1 % e óleo de algodão com 1,1 % (ANP, 2019). A Figura 6 mostra a evolução das matérias-primas utilizadas no país para produzir biodiesel (B100).

Figura 6 - Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) de 2010 a 2019.



Fonte: ANP (2019).

Os óleos comestíveis refinados possuem um alto preço de produção, com isso a utilização desses óleos para produzir o biodiesel encarece o processo e o preço excede consideravelmente se comparado ao preço de produção do diesel tradicional (HAAS e FOGLIA, 2005).

23 Matéria-prima lipídica

A escolha da matéria-prima lipídica para a produção do biodiesel é um fator extremamente importante. Deve-se também levar em consideração principalmente o fator econômico relacionado ao custo de produção do biodiesel referente a cada tipo de matéria-prima empregada, pois ela é responsável por cerca de 70 a 85 % do custo total de produção (HAAS e FOGLIA, 2005).

Os óleos vegetais brutos possuem grandes teores de fosfolipídeos e AGs livres que prejudicam a qualidade e pureza do biodiesel obtido (HAAS e FOGLIA, 2005), sendo necessário realizar no mínimo a etapa de degomagem (processo de remoção de fosfatídeos presente no óleo) para serem aceitáveis para a sua utilização na produção do biodiesel (LOBO *et al.*, 2009).

Como alternativas, existem também diversos estudos sobre a possibilidade do uso de

óleos de fritura, borras, graxas e gorduras animais de qualidade inferior a utilizada atualmente (YAAKOB *et al.*, 2013). O uso dessas diferentes matérias-primas exige o uso de novas tecnologias e que são distintas das atuais para realizar a reação e obter um tipo de combustível aplicável e aceitável, já que o biodiesel gerado a partir dessas matérias-primas tem um grande número de AGs livres (HAAS e FOGLIA, 2005).

24 Catalisadores

O catalisador tem como principal objetivo melhorar o rendimento da reação e aumentar a formação de produtos em uma faixa de tempo menor que a da reação sem uso de catalisador. Na produção do biodiesel, a escolha do catalisador vai depender do tipo e da qualidade da matéria-prima que será empregada (DEBONI, 2009). Os catalisadores mais utilizados em reações de transesterificação são os catalisadores básicos, ácidos e biocatalisadores (SIMON, 2012).

2.4.1 Catálise homogênea básica e ácida

Hoje, a produção industrial de biodiesel emprega principalmente a catálise homogênea básica. Ela permite que a reação seja realizada em baixas temperaturas (25-70 °C), em um espaço de tempo relativamente pequeno (10 min à 2 h) e possui um rendimento de cerca de 97 % (MARTÍNEZ *et al.*, 2018; FREEDMAN *et al.*, 1984). Os catalisadores básicos utilizados são os hidróxidos, alcóxidos e carbonatos de metais alcalinos e bases não iônicas (MENEGETTI *et al.*, 2006; MODI *et al.*, 2006). É possível também usar catalisadores homogêneos ácidos. Nesses catalisadores são empregados ácidos de Bronsted, principalmente ácidos sulfúricos, sulfônicos e clorídricos que são menos sensíveis aos AG, porém produzem uma menor taxa de formação de produto e requerem temperaturas de reação mais altas (DEMIRBAS, 2009; LOPEZ e RAJAGOPAL, 2009).

Apesar da catálise básica ser mais rápida do que a ácida, a quantidade de matéria-prima usada na reação via catálise básica pode interferir no rendimento, devido aos AGs livres e água presente na matéria-prima produzirem sabão, ocorrendo portanto uma reação de saponificação (DEMIRBAS, 2009). Já na catálise ácida é possível realizar tanto a reação de esterificação quanto a de transesterificação simultaneamente, justamente por ela ser menos sensível aos AGs livres presentes (LIN *et al.*, 2011).

Mesmo não ocorrendo a formação de sabão quando se emprega a catálise ácida o rendimento da reação, se comparado ao catalisador básico, é menor. Portanto, é necessário uma

maior quantidade de catalisador ácido, o que aumenta o seu custo, temperaturas maiores da reação (LEE *et al.*, 2009) e, também o uso de um reator que seja resistente ao ácido para que não ocorra a degradação do equipamento e contaminação do produto final (DEBONI, 2009).

Outras desvantagens do uso de catálise homogênea é a impossibilidade de se recuperar o catalisador após a reação, a reação também é limitada não podendo ser aplicada em um processo contínuo (LEE *et al.*, 2009). Essas desvantagens incentivaram a busca por outros processos, como por exemplo os que utilizam a catálise heterogênea.

2.4.2 Catálise heterogênea básica e ácida

É possível também produzir biodiesel à partir da catálise heterogênea ácida ou básica. Esses catalisadores conseguem reagir em uma fase diferente dos reagentes. As vantagens desse tipo de catálise é a facilidade no processo de purificação do produto final, ou seja, ela auxilia na separação do biodiesel e da glicerina, é possível reciclar o catalisador, há redução de perda do produto final no processo de recuperação e purificação do mesmo, os custos da produção podem ser minimizados, a geração de efluentes reduzida e como eles não são sensíveis aos AGs livres, não é preciso realizar a etapa de lavagem, não havendo a produção de coprodutos (ALVES, 2011; FERREIRA *et al.*, 2020). Entretanto, é necessário temperaturas de reações mais altas e uma razão estequiométrica molar maior (RODRÍGUEZ, 2014).

Muitos catalisadores heterogêneos sólidos tanto ácidos quanto básicos vem sendo estudados, entre eles os mais utilizados são os óxidos de cálcio e magnésio e as resinas de troca iônica (FERREIRA *et al.*, 2020). A Tabela 4, mostra o estudo realizado com vários catalisadores heterogêneos e os rendimentos das reações em que eles foram utilizados, respectivamente.

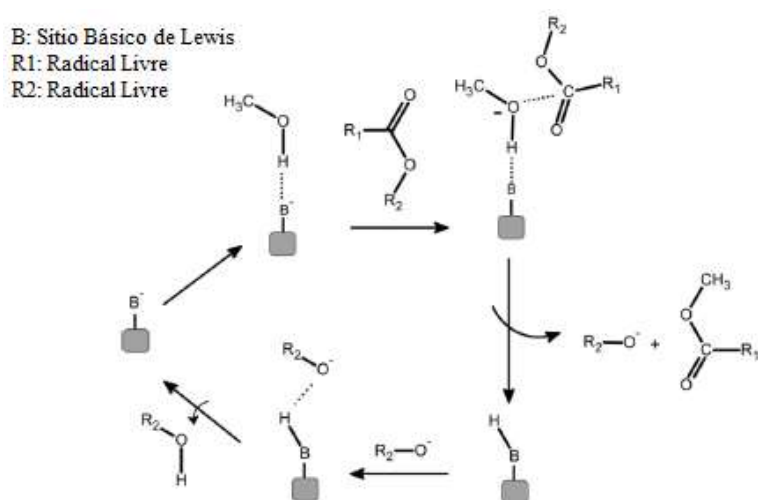
Tabela 4 - Condições de reação e porcentagem de conversão em ésteres para diferentes óleos vegetais e diferentes catalisadores heterogêneos.

Catalisador	Óleo	Álcool	Razão álcool:óleo	Razão cat:óleo	Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	Hora (h)	Conversão (%)
CaO/SiO ₂	Óleo de cozinha	Metanol	14:1	8,0%	60°C	-	1,5h	91%
MnCO ₃	Soja	Metanol supercrítico	21:1	2,0%	180°C	200	1,0h	98,1%
Amberlyst-A26OH	Canola	Metanol	6:1	3,0%	45°C	1000	1,5h	67%
D261 troca de ânions	Soja	Metanol e n-Hexano	9:1	80g	50°C	-	0,92h	95,2%
Diaion PA306S	Triolein	Etanol	10:1	40%	50°C	-	3,0h	80%
Amberlyst-A26OH	Soja	Etanol	16:1	20%	50°C	500	6,0h	>99%
Zn/Ca/Al ₂ O ₃	Óleo de cozinha	Metanol	24:1	6,0%	65°C	-	3,0h	97,8%
Na ₂ ZrO ₃	Óleo de ricino	Metanol	15:1	5,0%	65°C	-	3,0h	99,9%

Fonte: Ambat et al., 2018.

A catálise heterogênea ácida está diretamente relacionada com os sítios de Lewis que conseguem interagir com os metais de transição que possuem o orbital d incompleto, conseguindo assim receber elétrons dos ácidos (RODRÍGUEZ, 2014; SHIBASAKI-KITAKAWA *et al.*, 2007). Essa propriedade possibilita que os sítios interajam com a carbonila e possibilitem um ataque nucleofílico (CORDEIRO *et al.*, 2011). A Figura 7, mostra o mecanismo de reação.

Figura 7 - Mecanismo de reação da catálise heterogênea ácida.



Fonte: Cordeiro et al., 2011 (Adaptado)

O sítio básico reage com uma molécula de álcool e em seguida ocorre o ataque nucleofílico do par de elétrons presentes no grupo hidroxila (-OH) do álcool, ao carbono da carbonila do éster presente na reação. Essa interação forma um intermediário tetraédrico que originará outra molécula de éster e também um íon alcóxido. Esse íon alcóxido será o responsável por remover um próton do catalisador, formando mais uma molécula de álcool. Esse processo regenera o sítio básico catalítico e assim, o catalisador fica novamente disponível para continuar participando da reação (CORDEIRO *et al.*, 2011).

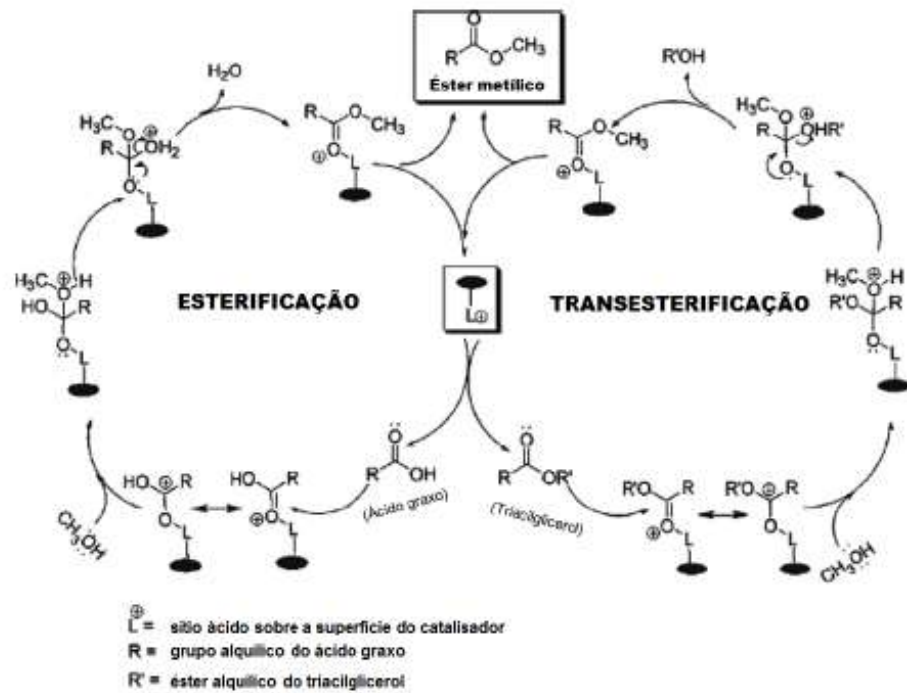
Na catálise heterogênea ácida é possível realizar simultaneamente a reação de esterificação e transesterificação. A Figura 8 mostra essa reação simplificada utilizando o metanol como álcool. Na reação, o AG é adsorvido no sítio do catalisador ácido formando um carbocátion, o agente transesterificante ataca o carbocátion e produz um intermediário tetraédrico, ocorre a eliminação de uma molécula de água e assim a formação de um éster metílico (DEBONI, 2009).

As vantagens dos catalisadores heterogêneos ácidos é que eles suportam matérias-primas que tenham grandes teores de AG livres (por exemplo, óleos de cozinha) e conseguem atuar simultaneamente nas reações de esterificação e transesterificação (DEBONI, 2009).

Estudos recentes tem obtido sucesso no uso de resinas de troca iônica para produzirem biodiesel, mostrando que resinas de troca aniônica possuem uma atividade catalítica maior do que as resinas de troca catiônica (KUMAR *et al.*, 2012). As zeólitas também são outro tipo de catalisadores ácidos que vem sendo muito utilizados. As zeólitas são sólidos microporosos com estruturas definidas e uma de suas vantagens é que a força do ácido presente na zeólita pode ser modificada de modo que atenda os parâmetros da reação, mas como desvantagem elas requerem um procedimento de preparação complexo e especial (KUMAR *et al.*, 2012).

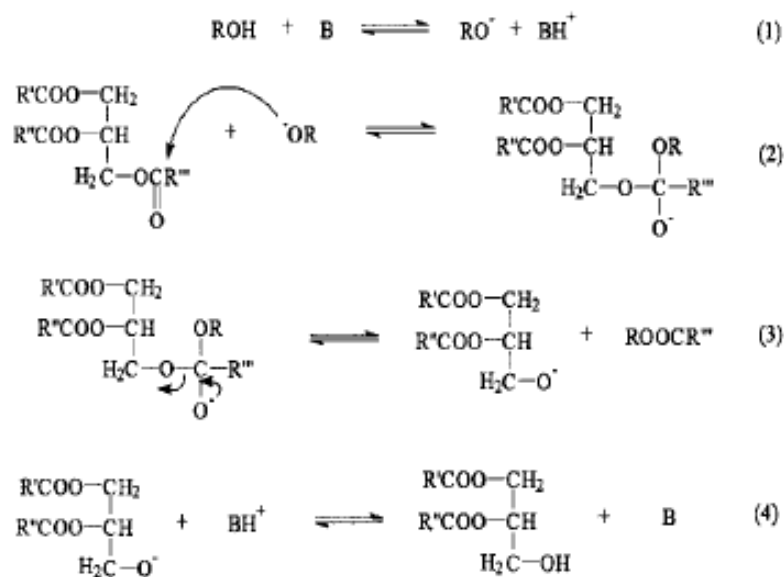
A catálise heterogênea básica possui uma taxa de reação maior se comparada com a catálise ácida. Esse aumento na atividade catalítica se deve a geração do íon alcóxido (RO-) que é muito reativo enquanto o álcool está em contato com o catalisador. Na reação ocorre primeiro a formação do íon alcóxido e um íon H⁺ e após, o íon reage com o carbono carbonil do triglicerídeo formando o íon tetraédrico (intermediário). Este íon se reorganiza e origina a molécula de DAG ionizada e uma molécula de éster alquílico de AG. Por último, o DAG ionizado formado reage com o íon H⁺ formando um DAG neutro. Em seguida, o íon alcóxido realiza um ataque nucleofílico no DAG neutro formando uma segunda molécula de éster alquílico e uma molécula de MAG. Por último, ocorre a formação de mais uma molécula de éster alquílico e uma molécula de glicerol (KUMAR *et al.*, 2012; FERREIRA *et al.*, 2020). A Figura 9, mostra os mecanismos da reação até se obter o produto final desejado.

Figura 8 - Reação simultânea simplificada de esterificação e transesterificação.



Fonte: Deboni et al., 2009.

Figura 9 - Mecanismo de transesterificação por catálise heterogênea básica. “B” representa o catalisador básico, “R” representa o grupo alquil de cadeia curta do álcool, o R’, R’’ e R’’’ são o grupo alquil de cadeia longa.



Fonte: Simon et al., 2012.

2.4.3 Resina de troca iônica

As resinas de troca iônica foram criadas em 1935, por Adams e Holmes, elaboradas através de polímeros de elevado massa molar que possuem características dos eletrólitos (DOFNER, 1991). As resinas são sólidos insolúveis e esféricas, possuem uma matriz polimérica com alguns contra-íons (grupos iônicos fixos) (LITO *et al.*, 2012) e podem liberar ou sequestrar íons.

O funcionamento das resinas de troca iônica consiste em colocar em contato os contra-íons presentes nela com outros contra-íons de mesma carga presentes em um solução, esses contra-íons presentes na solução migram para a resina e os da resina migram para a solução até que se atinja o equilíbrio (HELFERICH, 1962). As resinas de troca iônica podem ser classificadas de acordo com a natureza dos seus grupos funcionais fixos, podendo ser catiônicas, aniônicas e anfóteras (NASEF e UJANG, 2012).

Essa troca iônica que ocorre entre a resina e a solução é uma reação reversível (SAMUELSON, 1963), o que dá o caráter de reutilização da resina já que ela pode ser regenerada a partir de uma solução que tenha o mesmo contra-íon presente nela antes de ocorrer o processo.

Os fatores que vão influenciar nesse tipo de reação são, a natureza da força de ligação dos contra-íons a estrutura da resina, a concentração de contra-íons nas fases, a carga dos íons, o tamanho dos íons, o acesso aos poros da resina e as condições da reação (HELFFEICH, 1962; NASEF e UJANG, 2012). A estrutura interna das resinas pode variar dependendo do tipo de material que elas são formadas. As resinas formadas por poliestireno ou estireno-divinilbenzeno são mais utilizadas por possuírem uma maior durabilidade, alta capacidade e serem mais estáveis química e termicamente (DORFNER, 1991).

Entre as diversas aplicações das resinas pode-se citar o seu uso na indústria de alimentos, em aplicações biomédicas e farmacêuticas, em cosméticos, na produção de combustíveis entre outras (DEBONI, 2009).

2.4.3.1 Resina de troca aniônica

O mecanismo de reação de síntese de biodiesel utilizando um catalisador de resina de troca aniônica é o mesmo apresentado na Figura 5. A desvantagem de utilização desse tipo de catalisador frente ao de resina de troca catiônica, é por ele possuir aplicação apenas em reações de transesterificação, enquanto os de troca catiônica podem ser aplicados em reações tanto de transesterificação quanto de esterificação.

De acordo com Shibasaki-Kitakawa et al. (2007), a força de adsorção da resina é muito maior para o álcool do que para os TAGs, ou seja, ela adsorve o álcool antes do AGs na reação de transesterificação, por isso elas possuem maior atividade catalítica de conversão de TAGs em biodiesel. Outros autores, ao analisarem diferentes tipos de resina observaram que a densidade de reticulação, tamanho da partícula e o grau de intumescimento podem influenciar na atividade do catalisador e, conseqüentemente na reação. Quanto maior a densidade de reticulação da resina, menor será seu intumescimento e, portanto, menos acessíveis estarão os sítios catalíticos para a reação (RIOS *et al.*, 2005).

Um fator importante que também deve ser estudado e levado em consideração é a resistência das resinas à água presente em seu interior. Estudos realizados por Ren et al. (2012) mostraram que a água pode desativar os sítios ativos de algumas resinas devido as moléculas de água conseguirem se ligar aos sítos catalíticos. Nos estudos de Deboni et al. (2017), utilizando a resina Amberlyst A26 OH, foi observado que a taxa de reação diminuiu na presença de água no interior da resina, por isso foi realizado um pré-tratamento para a substituição da água pelo etanol.

Para temperaturas baixas, as resinas de troca iônica são mais eficientes devido a baixa estabilidade térmica que esses materiais possuem. A alta conversão em temperaturas mais brandas reduz os custos e a necessidade de maior gasto de energia para ocorrer a reação, o que torna o processo muito mais viável economicamente (FERREIRA *et al.*, 2020). A Tabela 5 mostra as características da resina Purolite.

Tabela 5 - Características físico-químicas da resina Purolite A503S.

Estrutura Polimérica	Reticulado de poliestireno macroporoso com divinilbenzeno
Aparência	Esfera
Grupo Funcional	Quartenário de Amônio tipo I
Forma Iônica	Cl ⁻
Capacidade Total	1 eq/L
Retenção de Umidade	61 – 66 % (Cl ⁻ forma)
Faixa de Tamanho de Partícula	425 – 1200 µm
Limite de Temperatura	100 °C (212.0 °F) (Cl ⁻ forma)

Fonte: Baseado em Purolite (2019).

2.4.4 Catálise Enzimática

Outros tipos de catálises podem ser utilizados para a produção de biodiesel, como por exemplo, a catálise enzimática. Na catálise enzimática uma enzima, como por exemplo a lipase, é empregada como biocatalisador (MOAZENI *et al.*, 2019). Uma das grandes vantagens desse tipo de catálise é a alta seletividade da reação, não resulta em reações secundárias e requer condições moderadas de reação, porém o rendimento depende do tipo de enzima utilizada que geralmente tem custo elevado e apresenta condições de reação restritas variando a estabilidade de suas atividades e consequentemente, o rendimento do produto (ILGEN *et al.*, 2008).

2.5 Influência das condições de reação na produção de biodiesel

2.5.1 Razão Molar de Álcool:Óleo

A razão molar de álcool:óleo é um parâmetro muito importante para o rendimento da reação de transesterificação. Na produção de biodiesel reage-se os triacilglicerídeos, proveniente dos óleos vegetais, com um agente transesterificante de baixa massa molar (álcool monohídrico) na presença de um catalisador. A estequiometria da reação é de uma proporção de 3:1 de álcool para o triacilglicerídeo, rendendo assim três mols de éster e um mol de glicerol (DEMIRBAS, 2009). Por ser tratar de uma reação reversível o álcool é adicionado em excesso para aumentar o rendimento da reação deslocando a reação para a formação dos produtos, entretanto o excesso de álcool pode aumentar a solubilidade do glicerol na fase éster devido ao aumento da polaridade da mistura, o que dificulta a separação do glicerol e do produto final e reduz o rendimento da reação (MEHER *et al.*, 2004). Por isso, é necessário encontrar uma condição que otimize o processo e obtenha o maior rendimento possível. A razão molar é um dos fatores influenciados pelo tipo de catalisador que é utilizado e pela qualidade e composição da matéria-prima (DEBONI, 2009).

2.5.2 Temperatura de Reação e Velocidade da Reação

Outro parâmetro de extrema relevância para uma reação eficiente é a temperatura de reação, que irá depender da matéria-prima usada e o tipo de catálise que será realizada. Altas temperaturas elevam o estado de energia das moléculas, essas moléculas têm seus movimentos

e vibrações alterados aumentando a probabilidade de colisão e reação entre si (ISSARIYAKUL e DALAI, 2014). Porém, temperaturas altas demais podem promover reações secundárias ou até mesmo degradar reagentes e catalisadores comprometendo a eficiência da reação (BRUNSCHWIG *et al.*, 2012).

É importante estabelecer um tempo ótimo de conversão da reação, que vai depender do comportamento e velocidade da reação em diferentes condições. A velocidade de agitação será um parâmetro importante quando houver miscibilidade parcial ou imiscibilidade entre os reagentes. Com o uso da agitação tem-se uma maior eficiência no fenômeno de transferência de massa contribuindo para o rendimento da reação, porém se alterado por exemplo o tipo de álcool utilizado a velocidade de agitação pode não fazer tanta diferença, caso os reagentes sejam mais miscíveis entre si (BRUNSCHWIG *et al.*, 2012).

Na Tabela 6 apresenta-se proporções estequiométricas e condições reacionais para diferentes tipos de óleos vegetais e catalisadores para que se obtenha um alto rendimento de reação.

Tabela 6. Condições reacionais utilizando diferentes tipos de óleos vegetais e catalisadores e seus respectivos rendimentos.

Razão molar álcool/óleo	Catalisador	Catálise	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)	Referência
10:1	5 % SO ₃ H	Heterogênea	120	6	90,00	Reis et al., (2015)
30:1	1 % SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Heterogênea	200	24	97,00	Ghesti et al., (2012)
9:1	10 % Amberlyst A26OH	Heterogênea	71	8	81,50	Bejanaro-Alva, (2016)
8:1	1 % H ₂ SO ₄	Homogênea	80	1	73,57	Araújo et al., (2017)
15:1	4 % KOH/Al ₂ O ₃	Heterogênea	70	5	94,50	Godim et al., (2017)

3. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS DO TRABALHO

O presente trabalho tem como objetivo realizar uma revisão sobre a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais utilizando a catálise heterogênea. A revisão busca reunir em um único documento informações disponíveis na literatura sobre dados de produção de biodiesel utilizando catalisador heterogêneo e comparar o rendimento da reação, condições operacionais (temperatura, quantidade de catalisador e razão molar de óleo:solvente) e o tempo de reação para cada tipo de catalisador. Espera-se que este conjunto de dados seja útil para auxiliar na escolha das condições para se realizar teste iniciais com catalisadores sólidos que ainda não tenham sido aplicados na produção de biodiesel.

Além da revisão bibliográfica, também foram realizados experimentos preliminares para se obter biocombustível a partir de óleos vegetais (óleo de milho e canola), utilizando catalisador heterogêneo (resina de troca iônica Purolite A503S), através da reação de transesterificação. A conversão de triacilglicerídeos em ésteres etílicos foi comparada para verificar qual condição (porcentagem de catalisador, razão molar óleo vegetal:álcool e temperatura) apresenta maior rendimento de biodiesel. As condições da reação utilizadas neste projeto foram baseadas em dados da literatura (Deboni *et al.*, 2018; Bejanaro-Alva *et al.*, 2020; Ilgen *et al.*, 2009). A partir dos resultados obtidos realizou-se uma comparação de caráter científico e exploratório para melhor compreender o comportamento do catalisador heterogêneo.

Para verificar a capacidade de adsorção da resina, o óleo de milho degomado foi utilizado devido a porcentagem de ácido graxo ser maior que a dos óleos vegetais refinados (comerciais).

Baseado no que foi descrito anteriormente, a resina escolhida para ser utilizada como catalisador da reação de transesterificação neste trabalho foi selecionada devido as suas características catalítica e adsorvente e por causa das suas vantagens técnicas e ambientais frente a outros tipos de catalisadores, como a facilidade na purificação dos produtos, reuso e regeneração do catalisador sólido aumentando sua vida útil e diminuindo a geração de efluentes, e podendo ser aplicada em processos que utilizem óleos residuais como matéria-prima.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Metodologia da pesquisa bibliográfica

Este trabalho aborda estudos de determinação de condições reacionais para a produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos. Diante da importância de dados sobre rendimento e novas rotas de síntese de biodiesel foi realizada uma busca sobre os trabalhos disponíveis na literatura sobre o tema em algumas bases de dados. A coleta foi realizada no período de 3 de Junho à 5 de Outubro de 2020 e utilizou-se para a pesquisa as bases de dados Web of Science, portal de periódicos da Capes e Scopus.

Foi definido como critério de inclusão inicial artigos publicados (textos completos disponíveis online) entre os anos de 2008 a 2020, por possuírem maiores informações sobre o tema em questão e por apresentar estudos iniciais e recentes que vem sendo realizados com rotas novas que empregam catalisadores heterogêneos. Porém, ainda assim se fez necessário o uso de trabalhos mais antigos, de 1984 a 2008 para complementar informações de relevância que não foram abordados nos trabalhos consultados mais recentes e também, poder comparar com as rotas convencionais e mais antigas de produção de biodiesel.

Foram encontrados durante a pesquisa na base de dados, 80.008 artigos utilizando como referência a palavra-chave biodiesel. Restringindo mais a pesquisa ao utilizar a palavra-chave catálise heterogênea foram encontrados apenas 3.303 artigos. O biodiesel vem sendo extensivamente estudado, entretanto, para as novas rotas de obtenção ainda existem poucos trabalhos. Dos artigos pesquisados somente 58 foram utilizados conforme o critério estabelecido para inclusão. Com os trabalhos selecionados, realizou-se a leitura interpretativa deste material para a escolha daqueles que atenderiam o objetivo proposto neste trabalho. A Tabela 7 mostra as relações de resultados encontrados nas bases de pesquisas para cada palavra-chave.

Tabela 7 - Relação de artigos encontrados nas bases de pesquisas utilizadas para cada palavra-chave.

Palavra-chave	Nº de resultados	Base de Pesquisa
Biodiesel	80.008	Portal Capes
Catálise Heterogênea	15.468	Scopus
Resina aniônica	3.303	Portal Capes

Fonte: Próprio Autor.

42 Metodologia para a parte experimental

As matérias-primas utilizadas foram o óleo de canola comercial, óleo de milho comercial e óleo de milho degomado (o óleo bruto foi gentilmente doado pela professora Klicia Araújo Sampaio da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp e degomado em laboratório); os reagentes utilizados foram o etanol anidro (Synth, Brasil), água deionizada, hidróxido de sódio e ácido clorídrico (Merck, Alemanha); e o catalisador utilizado foi a resina Purolite A503S (resina fornecida pelo laboratório Extrae da FEA/UNICAMP). Todos os ensaios e análises foram realizados em triplicatas para todas as condições e experimentos.

4.2.1 Pré-tratamento da resina Purolite A503S

Antes das reações, foi realizado um pré-tratamento da resina Purolite A503S. A lavagem com água desmineralizada foi feita para eliminar o excesso de químicos e material particulado. Em seguida, foi preparada uma coluna de vidro com placa porosa (porosidade de 100-160 microns) preenchida com a resina. Após empacotar a coluna com a resina, percolou-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 5 % por 60-90 minutos a uma vazão de 2-4 volumes de leito/h. Em seguida, a resina foi enxaguada com água deionizada por 30 minutos com a mesma vazão do regenerante. Foi verificado o pH da água de descarte. Caso o mesmo ainda permanecesse básico o enxague era realizado até que ocorresse a neutralidade da água de lavagem. A vazão de operação para esse caso foi de 15 volumes de leito/h. Etanol anidro foi adicionado com uma vazão de 2-4 volumes de leito/h por cerca de 60-90 minutos. Depois disso a resina foi transferida e submersa em um reservatório contendo etanol para condicionamento. A resina permaneceu em repouso por no mínimo 24 horas antes do seu uso.

4.2.2 Teor de voláteis em solução e na resina

A determinação do teor total de voláteis e não voláteis foi realizada por gravimetria. Foram pesadas 1,5 g de amostras e colocadas em estufa a 105 °C por 2 horas. Após este período as amostras foram resfriadas em dessecador e pesadas novamente. Em seguida, foram levadas a estufa por mais 30 minutos e o mesmo procedimento foi realizado até que a diferença entre as pesagens seja não excedesse 5 mg.

A porcentagem de teor de voláteis e não voláteis foi calculada segundo as equações 1 e 2, respectivamente.

$$voláteis, \%p = \frac{[M_{am} - (M_f - M_{pp})]}{M_{am}} \times 100 \quad (1)$$

$$não voláteis, \%p = \frac{(M_f - M_{pp})}{M_{am}} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

M_{am} = massa da amostra

M_f = massa final após secagem

M_{pp} = massa da placa de petri

4.2.3 Determinação do índice de acidez

A determinação de acidez dos óleos foi realizada, de acordo com o método oficial Ca 5a-40 (AOCS, 2009). A determinação de índice de acidez dos óleos vegetais presentes nesse trabalho foi realizada pelo método de titulação. Pesou-se 2 gramas da amostra em um erlenmeyer de 250 mL e adicionou-se 25 mL de solução de éter:álcool (2:1). Em seguida, adicionou-se algumas gotas do indicador fenolftaleína e titulou-se a amostra com uma solução padronizada de hidróxido de potássio 0,1 M até o aparecimento da coloração rósea. O valor do índice de acidez por mgKOH/g e por % de ácido oleico foi determinada através da equação 3 e 4, respectivamente.

$$IA, \frac{mgKOH}{g} = \frac{V * M * f_c * 5,61}{m} \quad (3)$$

$$\% de ácido oleico = \frac{V * M * f_c * 100 * 0,0282}{m} \quad (4)$$

Onde:

V = volume gasto de KOH 0,1 M

M = molaridade do KOH

Fc = fator de correção da padronização da solução de KOH 0,1 M

m = massa da amostra (g)

PM do ácido oléico = 282 g/mol

5,61 = eq. Da solução de KOH

4.2.4 Ensaios de Catálise

As reações de transesterificação foram realizadas inicialmente baseadas nas condições descritas na Tabela 8. A partir dos resultados obtidos foi estabelecida a melhor temperatura de operação. A temperatura máxima utilizada foi 70 °C, pois é a temperatura limite de operação das resinas utilizadas.

Tabela 8 - Condições de reação de transesterificação para cada tipo de óleo.

Óleo	Razão molar Óleo:Etanol	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Referência
Canola Comercial	1:6	3	45	1h30	Kittieattanapibook et al., 2008
Milho Comercial	1:9	10	60	8	Bejanaro-Alva, 2016
Milho Bruto	1:9	2	50	-	Deboni, 2018

O óleo ficou por aproximadamente 30 minutos em um béquer e placa de aquecimento, sendo agitado e aquecido até a temperatura desejada. Foram adicionados ao reator (célula de vidro encamisada) etanol e catalisador na temperatura já ajustada. Em seguida, adicionou-se o óleo já aquecido ao reator. A temperatura foi controlada por um banho termostatzado. A reação foi realizada por um período de 8 horas com agitação branda. Após a obtenção do produto, foi realizada uma filtração simples para separar a resina do produto e em seguida, o produto foi rotoevaporado para retirada do etanol em excesso e colocado em funil de separação para auxiliar na separação de fases do éster e do glicerol. Após a eliminação do etanol o produto foi colocado em um funil de separação, ficando em repouso por 24 horas para a separação completa das duas fases. Ao final de cada ensaio, uma amostra do biodiesel obtido foi dissolvida em fase móvel (tolueno) e filtrada em filtros Millipore de 0,45 µm. As amostras filtradas foram analisadas utilizando cromatografia líquida para análise da composição do produto final.

4.2.5 Cromatografia líquida de alta performance (HPLC)

Os ésteres etílicos foram quantificados de acordo com o método proposto por Andrade,

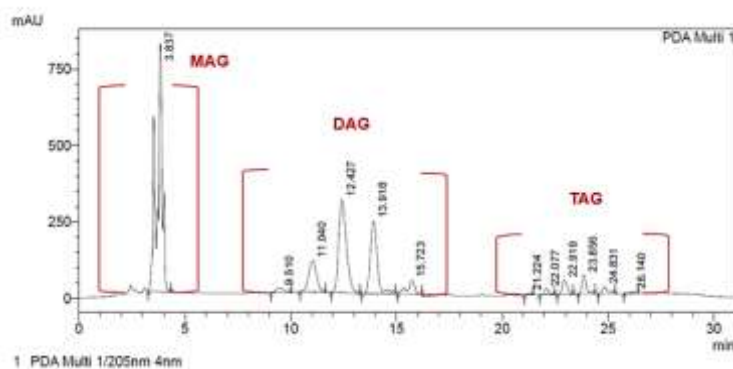
Mazzei e d'Avila (2011) e o padrão utilizado foi o éster oleato de etila com pureza $\geq 99\%$. As análises de HPLC foram feitas no Centro de Equipamentos e Serviços Multiusuários (CESM UNIFESP/DIADEMA). A quantificação de ésteres etílicos de ácidos graxos obtidos nesse trabalho foi realizada em cromatógrafo líquido de alta performance (HPLC, modelo SPD-M20A, Shimadzu, Japão) equipado com uma coluna octadecilsilano (C-18, 5 μm) e um detector de arranjo de diodos (PDA). A temperatura do forno da coluna foi de 40 °C e o volume de injeção, 10 μL . A eluição isocrática foi realizada por duas fases, (A) mistura de isopropanol:n-hexano (5:4, v/v) e (B) etanol. As análises foram realizadas com vazão de 1 mL/min e detecção UV a 205 nm.

Foi estabelecido um gradiente binário com duas rampas lineares: 0 a 50 % da fase B de 0 a 15 min, 50 % a 100 % de B até 25 min e seguido da eluição a 100 % para os restantes 5 min (tempo total de corrida 30 min).

As amostras foram quantificadas por curvas de calibração construídas com os compostos (óleo vegetal, biodiesel purificado obtido após a reação) envolvidos na reação de transesterificação (KITIRATTANAPIBOON e KRISNANGKURA, 2008; ARYEE et al., 2011). Os ésteres foram identificados por comparação dos tempos de retenção e áreas dos picos entre os padrões injetados (oleato de etila, pureza $\geq 99\%$ e ácido oleico, pureza $\geq 99\%$). A quantificação foi realizada a partir das áreas relativas dos picos obtidos (ANDRADE *et al.*, 2011; CARVALHO *et al.*, 2012) e a concentração de cada componente determinada empregando a curva de calibração.

A figura 10 mostra o cromatograma de uma amostra comercial de acilgliceróis do óleo de soja usado para identificar os tempos de eluição referentes aos MAGs, DAGs, e TAGs (BORTOLLETO, 2020).

Figura 10 - Cromatograma para quantificação da amostra contendo os produtos da reação de transesterificação dos óleos vegetais para a mostra comercial de acilglicerol do óleo de soja.



Fonte: Bortoletto, 2020

4.2.6 Cromatografia líquida de alta performance (HPLC) – Curva de Calibração

Para realizar a quantificação dos ésteres etílicos foi construída uma curva de calibração identificando os tempos de retenção. Foi usado padrões de oleato de etila (pureza 99 %) obtendo assim, os tempos de retenção dos ésteres. As amostras foram preparadas em várias concentrações utilizando uma solução de isopropanol/hexano 5:4 (v/v).

Tabela 9 – Concentrações usadas na obtenção da curva de calibração.

Oleato de etila			
Ponto	Concentração (mg/mL)	Área no cromatograma CLAE (u.a.)	Tempo de retenção (min.)
1	2,442	2336060	7,79
2	4,885	4250941	7,78
3	7,327	5795272	7,77
4	9,769	7423225	7,76
5	12,211	8511143	7,75
6	14,654	9564472	7,74
7	17,096	10587519	7,73
8	18,317	10965031	7,72

Massa molecular do oleato de etila = 310,5 g.mol⁻¹.

Fonte: Próprio autor.

No trabalho de Andrade et al. (2011), ele observou que no tempo de retenção médio de 7,73 min o pico observado se refere ao éster metílico do ácido oléico. No presente trabalho, também foi observado a formação do pico no mesmo tempo de retenção médio, se referindo ao

oleato de etila. A curva de calibração (Figura 11) foi obtida realizando uma regressão linear para a concentração do oleato de etila versus a área do pico no cromatograma correspondente.

$$C \text{ (mol.L}^{-1}\text{)} = (1,77 \times 10^{-6} \cdot A - 2,47) \cdot K_{aj} \quad (5)$$

$$R^2 = 0,9849 \quad (6)$$

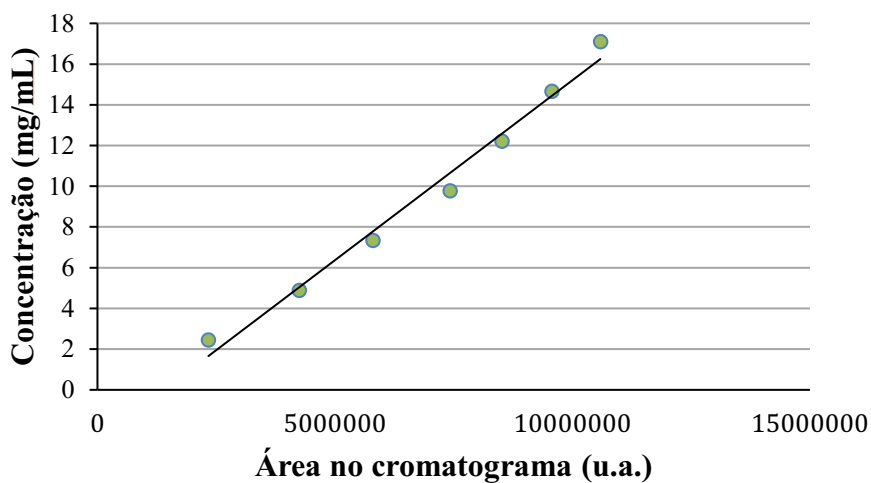
Onde:

C = concentração do éster em mol.L⁻¹

A = área do padrão para diferentes concentrações

K_{aj} = parâmetro de ajuste para a coluna empregada = 5,95

Figura 11 – Curva de calibração para o oleato de etila.



Fonte: Próprio autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise e discussão dos dados da literatura

A partir da seleção e estudo dos artigos utilizados na construção desta revisão de literatura, serão abordados neste tópico parâmetros importantes sobre a produção de biodiesel via catálise heterogênea encontrados por diversos autores. A seguir, serão apresentados os trabalhos considerados mais relevantes sobre o assunto.

5.1.1 Produção de biodiesel e a influência de diferentes fatores

Para a reação de produção de biodiesel alguns parâmetros afetam diretamente a formação e o rendimento dos ésteres, dentre os mais relevantes podemos citar a razão molar óleo:álcool, a temperatura de reação, o tipo de solvente, o tipo de catalisador e suas características e o teor de água.

Solis et al. (2017) realizaram um estudo cinético utilizando óleo de colza, metanol e Mayenite impregnada em 10 % de lítio como catalisador, para obter o maior rendimento de biodiesel na reação. Eles utilizaram como parâmetros de reação a razão molar de óleo:álcool 1:6, 5 % de catalisador em relação a massa de óleo, a uma temperatura de 60 °C por 2 horas de reação e obtiveram como resultado o rendimento máximo (100 %) de conversão FAME. Através dos estudos e resultados obtidos eles definiram que a reação de transesterificação catalisada por catalisadores heterogêneos ocorre em três possíveis etapas.

Na primeira fase a mistura trifásica dada pelo metanol, óleo e catalisador pode ter uma resistência à transferência de massa aumentando assim, o tempo de formação do elemento reativo metóxido e contribuindo para que a conversão dos ésteres metílicos seja baixa. Já na segunda etapa, a mistura líquida (bifásica) está mais homogênea e a formação do metóxido

ocorre melhor e mais rápido aumentando a produção de biodiesel. E, por último, a concentração de triacilgliceróis diminui conforme passa o tempo de reação e, conseqüentemente, a taxa de conversão começa a diminuir novamente.

Em relação aos efeitos da razão molar na conversão de ésteres, diversos autores confirmaram que há um aumento no rendimento da reação quando a razão molar óleo:álcool sofre um aumento. Demirbas (2002) ao estudar um sistema supercrítico sem a presença de catalisador, relatou que razões molares mais altas podem provocar uma maior conversão de éster em um menor tempo de reação.

Nos estudos de Ramadhas et al. (2004) e Sahoo et al. (2007) as razões 1:6 e 1:9 foram empregadas para as esterificações ácidas e básicas, respectivamente e ambos observaram que a relação se aplica para os dois tipos de esterificação. Veljkovic et al. (2006) utilizaram razões maiores, 1:18 para as esterificações ácida e 1:6 para as esterificações alcalinas, obtendo bons valores de rendimento. Já Meher et al. (2006) utilizaram razões maiores para a esterificação básica 1:12 e menores para as ácidas 1:6, mas também com resultados de rendimento satisfatórios.

Para o efeito da temperatura nota-se que com o aumento da temperatura na reação há aumento na conversão dos ésteres. Porém, de acordo com os estudos realizados por Leung et al. (2006), temperaturas mais altas que o ponto de ebulição do álcool podem resultar em uma menor produção do biodiesel por serem responsáveis pela degradação do mesmo. Eles também observaram que temperaturas superiores a 50 °C influenciaram negativamente nas reações com óleo refinado proporcionando um rendimento baixo, enquanto para as reações que utilizaram óleos residuais que possuíam viscosidades mais altas o rendimento foi melhor.

Outra relação importante foi observada por Marchetti et al. (2006). Eles verificaram que para tempos de reações mais curtos as temperaturas mais altas influenciaram de modo negativo o rendimento da reação, produzindo uma menor taxa, enquanto que para as temperaturas mais baixas houve uma taxa de reação mais alta.

Uma importante observação encontrada nos estudos realizados e levada em consideração no presente trabalho é a temperatura máxima de operação das resinas que são utilizadas. Tanto Marchetti et al. (2009) quanto Deboni et al. (2017) reforçam e afirmam que temperaturas mais altas podem levar a degradação da resina e comprometer o seu funcionamento. Marchetti et al. (2009) em seus estudos observaram que para tempos de reação menores a reação era mais lenta conforme a temperatura aumentava e justificaram esse comportamento incomum como resultado de uma possível desativação parcial do catalisador já que os parâmetros de temperatura utilizados foram muito próximos ao de temperatura máxima

de operação da resina.

Além do solvente (álcool) comumente utilizado nas reações de transesterificação, muitos autores utilizaram co-solventes durante seus estudos e confirmaram a afirmação de Ilgen et al. (2009) de que o tipo de álcool pode afetar a reação. Deboni et al. (2018) obtiveram um maior rendimento de éster quando utilizou o sistema de mistura de hexano, óleo e etanol que foi o meio o qual a resina foi acondicionada. Ren et al. (2012) e Kim et al. (2004) utilizaram o hexano como co-solvente ao invés de solvente principal e também obtiveram bons rendimentos, já os resultados obtidos utilizando o isopropanol não foram tão satisfatórios. Os autores propõem que esses resultados verificados com o uso de co-solventes se devem a alguns solventes como o etanol facilitarem o acesso aos sítios ativos das resinas devido a uma maior aproximação das moléculas de solvente e de óleo.

Lee et al. (2014) descreveram a quantidade de catalisador como um fator de extrema importância para se obter altos rendimentos de transesterificação. De acordo com Lee et al. (2014), uma maior carga de catalisador aumenta os sítios ativos da superfície, melhorando o processo de transesterificação e facilitando o acesso do triacilglicerídeo e do álcool na superfície do catalisador. Marchetti et al. (2006) observaram em seus resultados que o aumento na quantidade de catalisador aumenta a taxa de reação inicial, mas para um aumento pequeno (de 2 % para 5 %) não há uma melhora significativa obtendo-se resultados muito semelhantes para ambas as porcentagens.

Shibasaki-Kitakawa et al. (2007) em seus estudos avaliaram diferentes tipos de resinas. Para resinas do tipo porosas e altamente porosas foi observado que a taxa de conversão era maior para o primeiro tipo e a maior taxa de conversão (80 %) foi obtida para a resina do tipo porosa com menor densidade de reticulação nas condições de razão molar álcool:óleo 10:1, temperatura 50 °C e 3 horas de reação. As características da resina que se mostraram mais influentes no rendimento da reação foram o tamanho da partícula e a densidade de reticulação, tendo maior impacto no rendimento do que a porosidade da resina utilizada.

Nos estudos de Rios et al. (2005) também foi possível observar que quanto maior a densidade de reticulação menos acessíveis aos substratos ficaram os sítios catalíticos da resina devido a uma diminuição na propriedade de intumescimento.

Outro fator importante na performance da resina durante a reação é a resistência da mesma à água presente no meio reacional. Ren et al. (2012) utilizaram uma resina aniônica na forma Cl⁻ com grupo funcional amônio quaternário para avaliar a resistência a água e observou-se que um aumento no teor de água de 0 % para 1 % em massa reduziu a conversão de ésteres em cerca de 8 %. De acordo com os autores, como as moléculas de água se ligam aos sítios

catalíticos melhor do que ao etanol, elas têm capacidade de desativar os sítios ativos OH⁻. Deboni et al. (2017) também verificou que a presença de água reduz a taxa de rendimento da reação e propôs um pré-tratamento a resina, condicionando a mesma em etanol, para eliminar as moléculas de água que podem estar presentes no interior dela.

Uma das vantagens do uso de resinas como catalisadores é o fato delas poderem ser reutilizadas após um processo de regeneração. Marchetti et al. (2006) estudaram a reutilização da resina em quatro reações nas mesmas condições operacionais, mantendo também a quantidade de catalisador empregado. Eles observaram que a conversão final para os quatro reaproveitamentos foi menor que 25 % e sugeriram que para uma maior porcentagem de rendimento nas reações a resina deve ser regenerada após cada ciclo de reutilização.

A Tabela 10 mostra o tipo e qual resina os autores mencionados nessa seção utilizaram em seus estudos.

Tabela 10 – Resinas utilizadas pelos autores mencionados na análise e discussão de dados.

Autor	Resina	Tipo
Deboni (2018)	Amberlyst A26OH	Resina troca iônica
Demirbas (2002)	Sem catalisador	-
Kim (2004)	Na/NaOH/y-Al ₂ O ₃	Base heterogênea
Lee (2014)	NaOH/Al ₂ O ₃ , MgO, CaO e SrO	Base heterogênea de metal alcalino suportado por óxido de metal alcalino-terroso
Leung (2006)	NaOH, KOH e CH ₃ NaO	Catalisador alcalino
Marchetti (2006)	Dowex Monosphere 550A Dowex Opcore Mono a-625	Resina básica
Marchetti (2009)	Dowex Monosphere 550A	Resina básica
Meher (2006)	Li/CaO, Na/CaO e K/NaO	Catalisador básico sólido
Ren (2012)	Nankai D261 Cl- com grupo funcional amônio quartenário	Resina Aniônica
Rios (2005)	-	Resina à base de poliestireno
Shibasaki-Kitakawa (2007)	Dianion PA 308, PA306 e PA306S Dianion HPA 25	Resina de troca aniônica

5.2 Determinação de voláteis e não voláteis

Os teores de voláteis e não voláteis (determinados por gravimetria) obtidos para a resina Purolite A503S estão descritos na Tabela 11. Comparando os resultados obtidos com a retenção de umidade do fabricante (61-66 % forma Cl^-), a resina utilizada neste trabalho apresenta uma porcentagem de voláteis dentro dos limites estabelecidos. O pré-tratamento da resina Purolite A503S foi realizado pelo método proposto por Deboni *et al.*, 2018. A resina apresentou uma maior porcentagem de voláteis após o pré-tratamento devido ao seu acondicionamento em etanol.

Tabela 11 - Porcentagem em peso da resina Purolite A503S antes e depois do pré-tratamento.

Purolite A503S	% p, não voláteis	% p, voláteis
Datasheet ^a	-	61-66 (forma Cl^-)
antes do pré-tratamento	48,29	51,70 (forma Cl^-)
depois do pré-tratamento	36,00	64,00 (forma OH^-)

Fonte: ^a PRODUCT DATA SHEET – Purolite A503S.

A porcentagem de voláteis foi obtida para a determinação da quantidade de etanol utilizada nas reações de transesterificação. A partir desses valores é possível obter a razão molar óleo:etanol considerando a quantidade de etanol retida no interior da resina e, consequentemente, a porcentagem de resina em base seca para cada condição.

5.3 Determinação do índice de acidez

Os valores do índice de acidez (expresso em % de ácido oleico, Método AOCS Ca 5a-40), determinado experimentalmente para cada óleo (canola, milho refinado e milho degomado), são apresentados na Tabela 12. O óleo de milho degomado, como esperado, possui um índice de acidez maior, pois não passou por etapas de refino como os óleos de canola e milho comerciais.

Tabela 12 - Valores de índice de acidez dos óleos vegetais.

Óleo	Índice de acidez, mgKOH g^{-1}	% de ácido oleico
Canola Refinado	0,54	0,21

Milho Refinado	0,80	0,40
Milho Degomado	4,22	2,07

Fonte: Próprio Autor.

Após a reação de transesterificação para o óleo de milho degomado, verificou-se a porcentagem de ácido oleico presente na amostra. O resultado obtido foi de 0,09 % de ácido oleico no biodiesel obtido após a reação de transesterificação. De acordo com o estudo de Deboni et al., (2018) a redução na porcentagem de ácidos graxos livres se deve à adsorção do AG no sítio ativo presente na resina, desta forma a resina possui além da sua capacidade catalítica, a capacidade de adsorver esses compostos.

5.4 Ensaios de transesterificação

As reações de transesterificação etanólica via catálise heterogênea foram realizadas em três diferentes temperaturas (50 °C, 60 °C e 70 °C) com razão molar óleo:etanol 1:9, 1:15 e 10 % de catalisador (resina Purolite A503S) em relação a massa do meio reacional (óleo vegetal + etanol). A reação foi mantida à temperatura e agitação constantes por 8 horas. Em seguida, cessou-se a agitação, o catalisador e o meio reacional foram separados por filtração em papel de filtro e colocados em estufa (ou por rotaevaporação) a 50 °C para total evaporação do etanol. As análises da composição do produto final foram realizadas através de cromatografia líquida. A Figura 12 mostra o aparato experimental utilizado para realizar as reações de transesterificação.

Figura 12 - Aparato experimental para as reações de transesterificação.



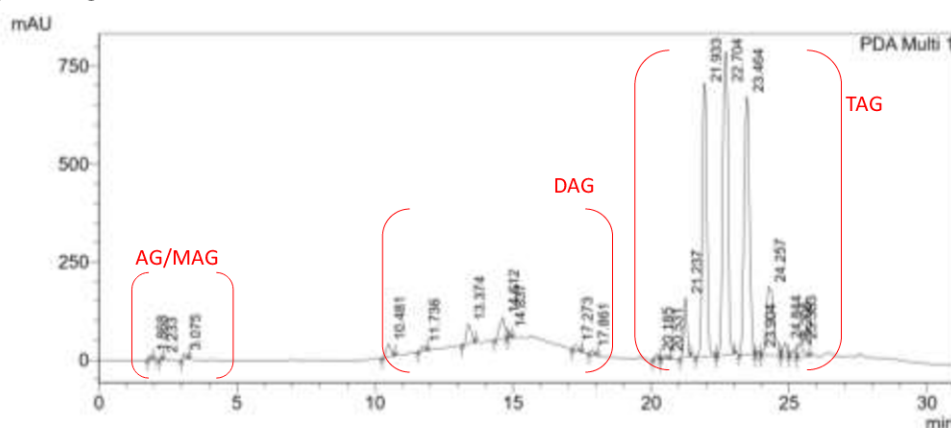
Fonte: Próprio Autor.

Os ésteres etílicos foram quantificados de acordo com o método proposto por Andrade,

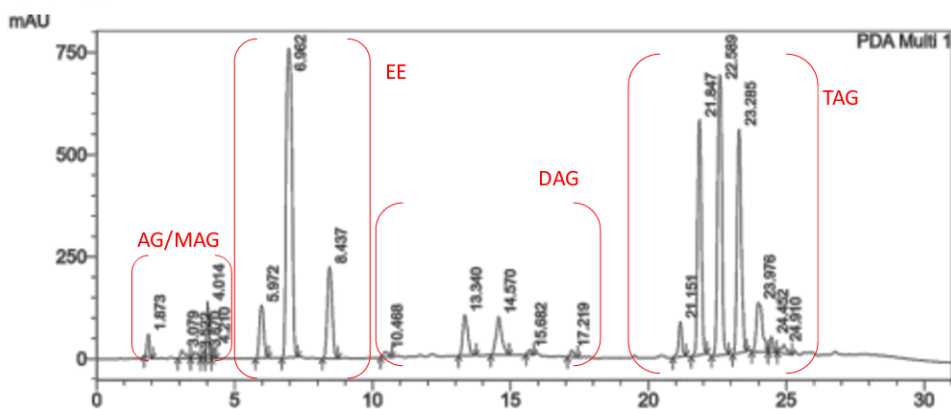
Mazzei e d'Avila (2011) e o padrão utilizado foi o éster oleato de etila com pureza $\geq 99\%$. A Figura 13 mostra um dos cromatogramas obtidos após as análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) do produto após a reação de transesterificação.

Figura 13 - Cromatograma do óleo de milho refinado (a) e do produto de reação da transesterificação etanólica para o óleo de milho (b). AG: ácidos graxos, MAG: monoacilgliceróis, DAG: diacilgliceróis, TAG: triacilgliceróis e EE: ésteres etílicos.

(a) Cromatograma óleo de milho refinado



(b) Cromatograma do produto da reação de transesterificação etanólica, via catálise heterogênea, do óleo de milho refinado



Fonte: Próprio Autor.

5.4.1 Efeito da razão molar dos reagentes

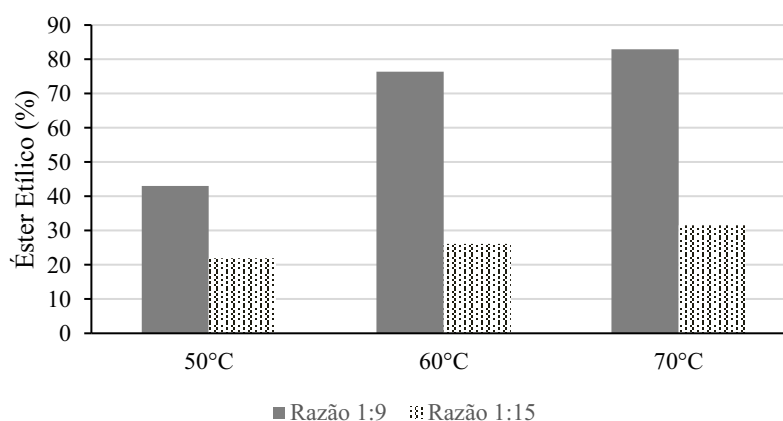
Uma das variáveis mais importantes que afetam o rendimento do éster é a proporção de álcool para o óleo vegetal usado. A estequiometria desta reação é de 3 mol de álcool por mol de triacilglicerídeo para produzir 3 mol de éster e 1 mol de glicerol. Neste trabalho, foram estudadas inicialmente duas condições de razão molar (1:9 e 1:15), usando a mesma quantidade de resina Purolite A503S (10 %) por 8 horas.

Para a razão molar de 1:9, a conversão para ésteres após 8 horas de reação foi semelhante entre os óleos de canola e milho refinados. Já para o óleo de milho degomado foi observado uma conversão menor em relação aos demais óleos, como esse óleo degomado ainda não passou por nenhum processo de tratamento e refino ele possui outros componentes que podem interferir no rendimento da reação, diminuindo assim a quantidade de ésteres formados. Além disso, essa diferença pode ser atribuída também a maior acidez do óleo de milho degomado.

Para a razão molar de 1:15, a conversão de ésteres após 8 horas de reação também foi semelhante entre os óleos de canola e milho refinados e menor para o óleo de milho bruto.

Os dados apresentados na Figura 14, mostram a diferença de conversão em porcentagem de ésteres usando as condições de razão molar 1:9 e 1:15. É possível observar que para a razão 1:9 obteve-se um rendimento 43 % a 76,4 % de ésteres etílicos para as temperaturas de 50 °C e 60 °C, respectivamente, enquanto que a 70 °C o rendimento foi de 82,9 %. Já ao observar os dados obtidos da razão 1:15 vemos uma diminuição do rendimento, 22 % a 26 % de ésteres etílicos para as temperaturas de 50 °C e 60 °C, respectivamente e para a temperatura de 70 °C o rendimento foi de 31,5 %.

Figura 14 – Rendimento de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de canola em diferentes razões molares óleo:etanol utilizando a resina Purolite A503S como catalisador.



Fonte: Próprio Autor.

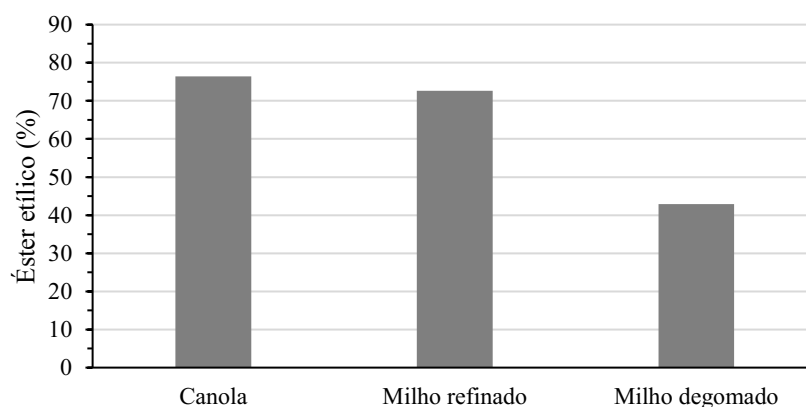
Como já comentado anteriormente a reação de transesterificação é reversível, portanto, um aumento significativo na razão molar óleo:etanol pode desfavorecer a formação do produto (biodiesel) desejado no atual estudo. Em seus estudos, Meher et al. (2004) observaram o mesmo efeito e concluiu que um excesso de álcool pode aumentar a solubilidade do glicerol na fase

éster já que ocorre um aumento da polaridade da mistura. Esse fator dificulta a separação do glicerol e do biodiesel e, conseqüentemente, diminui o rendimento da reação. Como observado na Figura 14, a razão 1:9 apresentou um maior rendimento e se mostrou mais favorável para a formação do biodiesel, porém para essa afirmação seria necessário a realização de reações de contra-prova com a razão 1:15.

5.4.2 Efeito da composição do óleo vegetal

A Figura 15 compara o rendimento em ésteres etílicos de diferentes fontes vegetais, óleo de canola e milho refinados e o óleo de milho degomado (índice de acidez maior, cerca de 2 % quando comparado a óleos comerciais, que possuem acidez menor que 0,5 % - Tabela 5).

Figura 15 – Rendimento de ésteres etílicos a partir da transesterificação de diferentes óleos vegetais (canola e milho refinados e milho degomado) a 60 °C utilizando a resina Purolite A503S como catalisador. Razão molar óleo:etanol 1:9, 10 % de catalisador.



Fonte: Próprio Autor.

O tamanho da cadeia dos ácidos graxos presentes no óleo vegetal podem influenciar na atividade catalítica e seletividade da reação de transesterificação com o uso de resina de troca iônica. As cadeias mais curtas de hidrocarbonetos tem maior acesso aos sítios ativos da resina, portanto, quanto menor a cadeia, maior a conversão para ésteres etílicos.

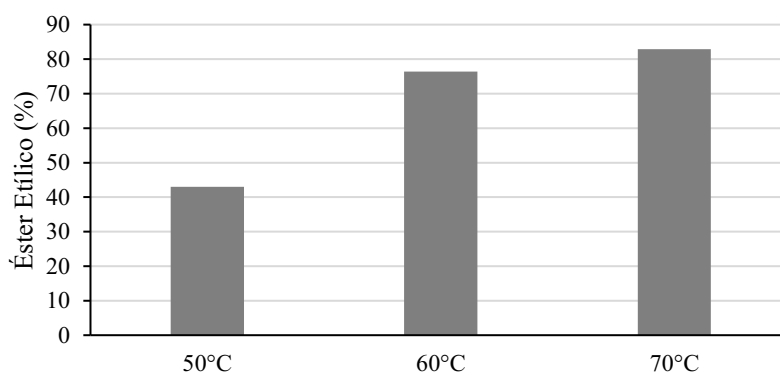
Os óleos de canola e milho possuem como seu principal componente, ácido oleico (C18:1) e ácido linoleico (C18:2), respectivamente, que possuem cadeias longas, por isso a

conversão de ésteres entre eles é próximo. No caso do óleo de milho degomado, o menor rendimento em ésteres etílicos é devido à presença de outros componentes como fosfolipídeos que possuem cadeias longas de hidrocarbonetos, interagindo menos com os sítios ativos das resinas. Já os óleos refinados possuem cadeias carbônicas menores e menos interferentes para a reação.

5.4.3 Efeito da temperatura de reação

A Figura 16 mostra a influência da temperatura no rendimento em ésteres etílicos obtidos para as condições de transesterificação a partir do óleo de canola testadas com a resina Purolite A503S nas temperaturas de 50 °C, 60 °C e 70 °C.

Figura 16 – Rendimento de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de canola em diferentes temperaturas utilizando a resina Purolite A503S como catalisador. Razão molar óleo:etanol 1:9, 10 % de catalisador.



Fonte: Próprio Autor.

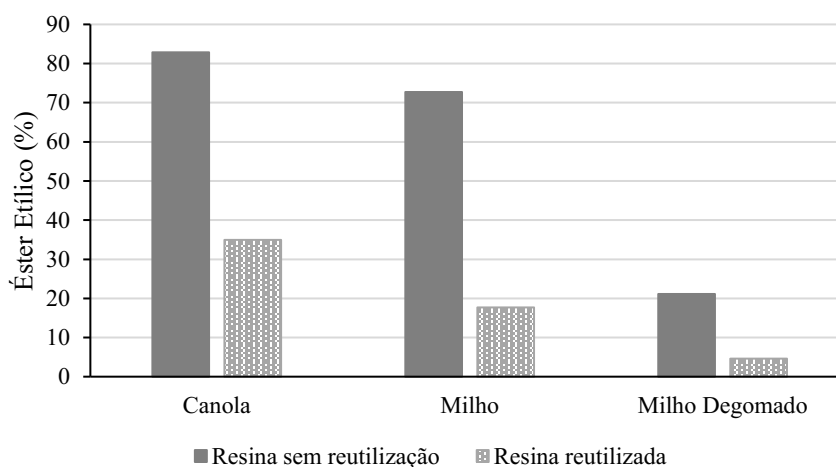
Os dados apresentados na Figura 16 mostram que quando há um aumento de temperatura de reação a conversão final em ésteres também aumenta. A temperatura tem influência na viscosidade e na densidade do óleo e o seu aumento auxilia a homogeneidade da solução durante a etapa de reação e, conseqüentemente, melhora o rendimento. No entanto, o aumento na conversão com a temperatura deve ser avaliado (custo-benefício do consumo de energia), pois de 50 °C para 60 °C houve um aumento significativo no rendimento, 43 % a 76,4 % de ésteres etílicos, respectivamente, enquanto que a 70 °C o aumento foi menor, rendimento

de 82,9 %.

5.4.4 Efeito da reutilização da resina

É possível observar na Figura 17 que o rendimento obtido para a resina reutilizada (1 ciclo) é menor, 34,9 % de ésteres etílicos. A redução no valor de ésteres obtidos durante a reação deve-se a diminuição da sua atividade catalítica. Essa redução pode estar atrelada ao procedimento de lavagem da resina após seu primeiro uso, comprometendo o pré-tratamento ou também devido a uma possível obstrução dos sítios ativos, consequentemente diminuindo o número disponível para realizar a troca iônica. Para melhor avaliar a possibilidade de reutilização da resina e o número de ciclos, mais estudos devem ser realizados.

Figura 17 - Rendimento de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de canola, milho e milho degomado na temperatura de 70 °C utilizando a resina Purolite A503S e para a resina reutilizada (1º ciclo) como catalisador. Razão molar óleo:etanol 1:9, 10 % de catalisador.



Fonte: Próprio autor.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho realizou uma revisão sobre a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais utilizando a catálise heterogênea e avaliou as condições operacionais de reação para obtenção de um rendimento significativo de biodiesel por meio do uso de resina de troca aniônica.

O pré-tratamento realizado na resina Purolite A503S e seu acondicionamento em etanol teve o objetivo de eliminar a presença de água nos sítios ativos no interior da resina, pois a presença de água compromete a taxa de rendimento da reação, como observado em estudos anteriores por Ren et al. (2012) e Deboni et al. (2017).

Através da porcentagem de ácido oleico do óleo de milho degomado e do produto de reação verificou-se uma redução de aproximadamente 90 % do índice de acidez, logo este dado corrobora com dados disponíveis na literatura (Deboni, 2017) que indica a capacidade de adsorção da resina Purolite A503S.

A análise por cromatografia líquida dos produtos obtidos após as reações preliminares de transesterificação ajudaram a compreender a influência dos parâmetros na reação. Diversos autores como Solis et al. (2017) e Demirbas (2002), observaram que razões molares mais altas com excesso de álcool provocam uma maior conversão de ésteres, já que a reação é deslocada no sentido de formação de produto. No presente trabalho, foram estudados duas razões molares 1:9 e 1:15, usando as mesmas condições operacionais em ambas. Entretanto, obteve-se maior rendimento para as reações com razão molar 1:9 (rendimento 43 % a 76,4 % de ésteres etílicos para as temperaturas de 50 °C e 60 °C, respectivamente, e 82,9 % para temperatura de 70 °C), do que para as reações com razão molar 1:15 (rendimento, 22% a 26% de ésteres etílicos para as temperaturas de 50 °C e 60 °C, respectivamente e 31,5 % para temperatura de 70 °C), mostrando um comportamento adverso ao esperado e observado na literatura. Porém, mais estudos devem ser feitos para compreender o efeito da razão molar no rendimento da reação via catálise heterogênea utilizando a Purolite A503S.

A reação de transesterificação é uma reação reversível. Apesar de diversos experimentos concluírem que o aumento da razão molar favorece a formação de produto, um excesso demasiado na quantidade de álcool pode provocar um efeito contrario ao desejado e, assim, obter uma diminuição no rendimento, por aumentar a solubilidade do glicerol na fase éster devido ao aumento da polaridade da mistura, como observado nos estudos de Meher et al. (2004). Não foi possível devido a pandemia COVID-19, realizar experimentos de contra prova para afirmar que a razão molar 1:9 nas condições descritas seja mais vantajosa em relação a razão 1:15.

O tamanho da cadeia dos ácidos graxos presente no óleo vegetal influencia na atividade catalítica e seletividade da reação. A composição de ácidos graxos entre os óleos de canola e milho refinados são semelhantes (ácido oléico C18:1 e ácido linoléico C18:2, respectivamente), por isso, a conversão de ésteres entre os dois óleos vegetais foi muito similar (76,4 % para o óleo de canola refinado e 72,6 % para o óleo de milho refinado). O rendimento de produção de biodiesel a partir do óleo de milho refinado foi de apenas 42,9 % o que pode estar relacionado à dificuldade no acesso aos sítios ativos da resina, dado que o óleo de milho possui componentes de cadeias longas de hidrocarbonetos.

Também foi possível verificar que quanto maior a temperatura, maior o rendimento da reação devido a influência que esse parâmetro tem sobre a viscosidade e densidade do óleo como também observado por Leung et al. (2006). Vale ressaltar que como afirmado pelo autor o uso de temperaturas maiores que o ponto de ebulição do álcool pode comprometer o rendimento da reação. No presente trabalho a maior temperatura utilizada foi de 70 °C enquanto a temperatura de ebulição do etanol é 78 °C. Ao utilizar uma temperatura elevada e próxima a temperatura máxima de operação da resina utilizada, 70 °C, o aumento na porcentagem de biodiesel produzido não foi tão significativo (cerca de 33 % de aumento no rendimento de 50 °C para 60 °C e somente 6 % de 60 °C para 70 °C), esse mesmo efeito foi observado por Marchetti et al. (2009), e pode ocorrer devido a uma desativação parcial do catalisador.

E, por último, foi obtido um rendimento de 34,9 % de ésteres etílicos reutilizando a resina no seu primeiro ciclo. Esse baixo rendimento pode estar atrelado a diminuição da atividade catalítica da resina devido ao procedimento de lavagem após o seu uso, comprometendo assim o pré-tratamento e a uma possível obstrução dos sítios ativos disponíveis para realizar a troca iônica. Marchetti et al. (2006) também obteve baixos rendimentos (abaixo de 25 %) de reação ao se reutilizar a resina. Uma alternativa dada pelo autor e que não foi realizada no presente trabalho é a regeneração da resina após cada ciclo de reutilização. Além disso, estudos mais aprofundados sobre as melhores condições e a reutilização da resina devem

ser realizados já que se encontra poucos trabalhos sobre na literatura.

Outros fatores importantes sobre as resinas que devem ser levados em consideração e não foram abordados no presente trabalho são a variação de concentração de catalisador na reação. Como observado por Lee et al. (2014), uma maior quantidade de resina pode aumentar os sítios ativos da superfície e melhorar o rendimento da reação. O estudo aprofundado das características da resina, como porosidade, tamanho da partícula e densidade de reticulação também devem ser avaliados para as reações de transesterificação, sendo o tamanho de partícula e densidade de reticulação mais relevantes do que a porosidade (Shibasaki-Kitakawa et al., 2007).

De acordo com os resultados obtidos, é possível produzir biodiesel via catálise heterogênea a partir de óleo vegetal e etanol e, também reutilizar o catalisador heterogêneo (resina Purolite A503S). Os melhores rendimentos obtidos foram para os óleos de canola e milho, 76,4 % e 72,7 % respectivamente, utilizando 10 % de catalisador não reutilizado, a uma temperatura de 60 °C e com uma razão 1:9.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dando continuidade a este trabalho, sugerem-se alguns tópicos a serem investigados:

- Estudo das mesmas condições de reação utilizando outra resina aniônica e comparando com a resina Purolite A503S.
- Estudo de diferentes porcentagens de resina durante a produção de biodiesel para os óleos de canola e milho refinado e milho degomado.
- Repetir as reações de transesterificação dos óleos vegetais aqui estudados na razão 1:15 para as temperaturas de 50 °C, 60 °C e 70 °C.
- Estudo das mesmas condições de reação utilizando outro solvente (Metanol) e comparando com o solvente já utilizado (Etanol) avaliando tecnicamente e economicamente as vantagens e desvantagens do uso de cada um.
- Repetir os ensaios com a resina reutilizada, realizando a regeneração da resina após cada ciclo de reutilização.
- Estudar a influência da porosidade, densidade de reticulação e tamanho da partícula da resina no rendimento da reação.
- Determinar a concentração de sítios ativos na resina antes e após seu uso.
- Determinar o teor de água nas amostras e estudar sua influência no rendimento da reação.

REFERÊNCIAS

ALVES, M. B.; Desenvolvimento de sistemas catalíticos para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas com elevados teores de ácidos-graxos. *UnB*. Brasília, 2011

AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLNPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews Elsevier*, v. 90, p. 356-369, 2018.

ANDRADE, D. F.; MAZZEI, J. L.; D'AVILA, L. A.; Separação dos acilgliceróis do biodiesel por cromatografia líquida de alta eficiência e separation of acylglycerols from biodiesel by high performance liquid chromatography and solid-phase extraction. *Revista Vitural de Química*, v. 3, n. 6, p. 452–466, 2011.

ANP - Biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 12 jun. 2020.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 27 ago. 2020.

ANP - Informações de mercado. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>. Acesso em: 10 set. 2020.

ANP - Óleo diesel passa a conter mínimo de 11% de biodiesel a partir de 1º de setembro. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/noticias/5298-oleo-diesel-passa-a-conter-minimo-de-11-de-biodiesel-a-partir-de-1-de-setembro>. Acesso em: 10 set. 2020.

ARAÚJO, G. S.; CARVALHO, R. H. R.; SOUSA, E. M. B. D. Produção de biodiesel a partir de óleo de coco (*Cocos nucifera* L.) bruto; Universidade Federal do Rio Grande do Norte, *2nd International Workshop Advances in Clear Production*, Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

ASTM (American Society for Testing and Material) – ASTM D6751-15, Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels, ASTM International, West Conshohocken, USA, 2015.

A.O.C.S. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists'

Society, 2009, AOCS Press: Champaign, USA.

BEJARANO-ALVA, I. J.; HIRATA, G. A. M.; SAMPAIO, K. A.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. High conversion of palm olein to ethyl esters using a strong anion exchange resin: Study of the operation parameters. *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 31, n. 7, p.1401-1412, 2020.

BRUNSCHWING, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. Use of ethanol for biodiesel production. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38, p.283-301, 2012.

BORTOLLETO, G. C. Cinética da reação de transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel via catálise homogênea. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, 2020.

CARVALHO, M. S. et al. Chromatographic analyses of fatty acid methyl esters by HPLC-UV and GC-FID. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, n. 4, p.763–769, 2012.

CONAB - Conab.gov.br. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/>. Acesso em: 04 out. 2020.

CORDEIRO, C. S.; DA SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova*, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

CURSO EMBRAPA - Portal Embrapa. Embrapa.br. Disponível em: <https://www.embrapa.br/e-campo/biodiesel>. Acesso em: 4 jul. 2020.

DATA AGRO. Produção de biodiesel do Brasil cresce 8,5% em 2020, diz Abiove. Visão Agro. Disponível em: <https://visaoagro.com.br/biocombustivel/prod-biodiesel-brasil-cresce-2020/>. Acesso em: 04 out. 2020.

DEBONI, T. M.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of soybean oil deacidification using a strong anion exchange resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, p. 11167-11179, 2009.

DEBONI, T. M.; HIRATA, G. A. M.; SHIMAMOTO, G. G.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification and ethyl biodiesel production from acid soybean oil using a strong anion exchange resin. *Chem. Eng. J.*, v. 333, p. 686-696, 2018.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical metanol. *Energy Conversion and Management*, v. 43, p. 2349-2356, 2002.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, v. 50, p. 14-34, 2009.

DORFNER, K. Ion Exchangers. Berlin: Walter de Gruyter, p. 1495, 1991.

EMBRAPA - Portal Embrapa. Embrapa.br. Disponível em: <https://www.embrapa.br/>. Acesso em: 3 jul. 2020.

FERREIRA, R. S. B.; DOS PASSO, R. M.; SAMPAIO, K. A.; BATISTA, E. A. C. Heterogeneous catalysts for biodiesel production: A review. *Food and Public Health*, v. 9, p. 125-137, 2020.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.

GHESTI, G. F. Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas. *Química. Nova*, v. 35, n. 1, p. 119-123, 2012.

GODIM, A. D.; SANTOS, M. F. V.; OLIVEIRA, T. P.; PEIXOTO, C. G. D.; BATISTA, A. C. M.; FERNANDES JR, V. J. Produção de biodiesel por transesterificação utilizando catalisador heterogêneo (KOH/Al₂O₃). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

GUPTA, M. K. Practical guide to vegetable oil processing. *Urbana, IL: AOCS Press*, 2008. 490p.

HAAS, M. J.; FOGLIA, T. A. Alternate feedstocks and technologies for biodiesel production. In: KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. (Ed.). *The Biodiesel Handbook*. Champaign, IL: AOCS Press, 2005.

HELFFERICH, F. Ion Exchange. New York: McGraw – Hill Book Company inc., p. 624, 1962.

ILGEN, O.; AKIN, A. N.; BOZ, N. Investigation of biodiesel production from canola oil using amberlyst-26 as a catalyst. *Turkish Journal of Chemistry*, v. 33, p. 289-294, 2009.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 31, p. 446–471, 2014.

KIM, H. J.; KANG, B.S.; KIM, M. J.; PARK, Y. M. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catal. Today*, v. 93, p. 315-320, 2004.

KITTIRATTANAPIBOON, K.; KRISNANGKURA, K. Separation of acylglycerols, FAME and FFA in biodiesel by size exclusion chromatography. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 110, p. 422-427, 2008.

KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, p. 364–373, 2010.

KUMAR, A.; SIMON, O. O.; NAMANGO, S. S.; KIRIAMITI, K. H. Heterogeneous basic catalyst for transesterification of vegetable oils: A review. *Mechanical Engineering*

Conference on Sustainable Research and Innovation, v. 4, 2012.

LEE, I.; PFALZGRAF, L. M. Light-color plant oils and related methods. *United States Patent* 7 638 644 B2, 29/12/2009.

LEE, H. V.; JUAN, J. C.; ABDULLAH, N. F. B.; MF, R. N.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Heterogeneous base catalysts for edible palm and non-edible *Jatropha*-based biodiesel production. *Chemistry Central Journal*, v. 8, p. 30, 2014.

LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Process Technol*, v. 87, p.883–90, 2006.

LIN, L.; CUNSHAN, Z.; VITTAYAPADUNG, S.; XIANGQIAN, S.; MINGDONG, D. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. *Applied Energy*, v. 88, p. 1020–1031, 2011.

LITO, P. F.; CARDOSO, S. P.; LOUREIRO, J. M.; SILVA, C. M. Ion exchange equilibria and kinetics. In: INAMUDDIN; LUQMAN, M. (Eds.). *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*. Netherlands: Springer, 2012. p. 51-120.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; DA CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOPEZ, E.; RAJAGOPAL, K.; *Quim. Nova*; 2009.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *Fuel*, v. 86, p. 906–910, 2006.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solid basic resin as catalyst. *Biomass and Bioenergy*, v. 34, p. 272-277, 2009.

MARTÍNEZ, A.; MIJANGOS, G. E.; ROMERO-IBARRA, I. C.; HERNÁNDEZ-ALTAMIRANO R.; MENA-CERVANTES, V. Y.; GUTIÉRREZ, S. A novel green one-pot synthesis of biodiesel from *Ricinus communis* seeds by basic heterogeneous catalysis. *J. Clean. Prod.*, vol. 196, pp. 340–349, 2018.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA, E. C.; LIMA, G. E. S.; SILVA, L. de L.; SERRA, T. M.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L. G. de. Biodiesel from castor oil: A comparison of ethanolysis versus methanolysis. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 2262-2265, 2006.

MEHER, L. C.; KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K.; NAIK, S. N. Transesterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil by solid basic catalysts. *Eur J Lipid Sci Technol*, v. 108, p. 3898–978, 2006.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. *Bioresour Technol*, v. 97, p.1392–7, 2006.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.; *Renew Sustain. Energy Rev*, v. 10, p. 248, 2009.

MOAZENI, F.; CHEN, Y-C.; ZHANG, G. Enzymatic transesterification for biodiesel production from used cooking oil, a review. *Journal od Cleaner Production*, v. 216, 2019.

MODI, M. K.; REDDY, J. R. C.; RAO, B. V. S. K.; PRASAD, R. B. N.; *Biotechnol. Lett*, 2006.

NASEF, I. and M. L. M. M.; UJANG, Z. Ion Exchange Technology I: *Theory and Materials*. New York, 2012.

O'BRIEN, R. D. Fats and oils: Formulating and processing for applications. 3 ed. *Boca Raton, FL: CRC Press*, p. 744, 2009.

RAMADHAS A.S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, v. 84, p.335–40, 2004.

REIS, M. C.; FREITAS, F.A.; LACHTER, E.R.; GIL, R.A.S.S.; NASCIMENTO, R.S.V.; POUBEL, R.L.; BORRÉ, L.B. Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e microondas. *Química Nova*, v.38, n.10, p.1307-1312, 2015.

REN, Y.; HE, B.; YAN, F.; WANG, H.; CHENG, Y.; LIN, L.; FENG, Y.; LI, J. Continuous biodiesel production in a fixed bed reactor packed with anion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, v. 113, p. 19-22, 2012.

RIOS, L. A.; WECKES, P. P.; SCHUSTER, H.; HOELDERICH, W. F. Resin catalyzed alcoholysis of epoxidized fatty esters: Effect of the alcohol and the resin structures. *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 284, no. 1–2, pp. 155–161, 2005.

RODRÍGUEZ, C. G. V. Propriedades físicoquímicas do meio reacional durante a hidrólise de óleo de soja, em presença de um catalisador heterogêneo ácido; Brasília, Distrito Federal, 2014.

SÁEZ-BASTANTE, J.; PINZI, S.; JIMÉNEZ-ROMERO, F. J.; DE CASTRO, M. D. L.; PRIEGO-CAPOTE, F.; DORADO, M. P. Synthesis f biodiesel from castor oil: Silent versus sonicated methylation and energy studies. *Energy Conversion and Management*, v. 96, p. 561-567, 2015.

SAHOO P. K.; DAS, L. M.; BABU, M. K. G.; NAIK, S. N. Biodiesel development from high acid value polanga seed oil and performance evaluation in a CI engine. *Fuel*, v. 86, p. 448–54, 2007.

SAMUELSON, O. Ion exchange separations in analytical chemistry. *New York: John Wiley & Sons*, 1963. 474 p.

SHIBASAKI-KITAKAWA, N.; HONDA, H.; KURIBAYASHI, H.; TODA, T.; FUKUMURA, T.; YONEMOTO, T. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 416-421, 2007.

SIMON, O. O.; KUMAR, A.; NAMANGO, S. S.; KIRIAMITI, K. H. Heterogeneous basic catalyst for transesterification of vegetable oils: A review. *Mechanical Engineering Conference on Sustainable Research and Innovation*, v. 4, 2012

SOLIS, J. L.; BERKEMAR, A. L.; ALEJO, L.; KIROS, Y. Biodiesel from rapeseed oil (*Brassica napus*) by supported Li_2O and MgO . *Int. J. Energy Environ. Eng.*, vol. 8, no. 1, pp. 9-23, 2017.

USDA, United States Department of Agriculture, 2020. Disponível em: www.fas.usda.gov. Acesso em: 27 out. 2020.

VELJKOVIC, V. B.; LAKICEVIC, S. H.; STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; LAZIC, M. L. Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids. *Fuel*, v. 85, p. 2671-5, 2006.

YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. Overview of production of biodiesel from waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 18, p. 184-193, 2013.

APÊNDICE A – Artigo aprovado para o COBEQ 2020

OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE MILHO E CANOLA UTILIZANDO CATALISADOR HETEROGÊNEO

C MARQUES¹, CA DOMINGOS¹, GC BORTOLETTO¹ e GAM HIRATA¹

¹Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas,
Departamento de Engenharia Química
e-mail para contato: camarquesb@gmail.com

RESUMO – *O estudo tem como objetivo produzir biodiesel a partir de óleos vegetais, por via etanólica e catálise heterogênea. Para estes fins, utilizou-se como catalisador a resina de troca aniônica Purolite A503S e também, avaliou-se a sua reutilização e, consequentemente o seu desempenho para a produção de biodiesel etílico. Foi avaliada a influência da temperatura na reação, chegando ao rendimento de 82,9 % de biodiesel a 70 °C. Para a temperatura de 60 °C obteve-se rendimento de 76,4 %, 72,6 % e 42,9 % de biodiesel para o óleo de canola e milho refinados e milho degomado, respectivamente. Por fim, para a resina reutilizada, como esperado, obteve-se um rendimento menor, 30,6 % de biodiesel.*

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel pode ser obtido através de óleos de origem vegetal, animal ou residual sendo assim, produzido a partir de fontes renováveis. Uma de suas vantagens é ser biodegradável, ou seja, o impacto ambiental causado pela sua queima é menor se comparado com os combustíveis fósseis, além de possuir uma alta compatibilidade com o diesel utilizado atualmente (Deminbras *et al.*, 2009). O biodiesel é produzido através de uma reação de transesterificação, utilizando como reagente um óleo ou gordura e um álcool, na presença de um catalisador para acelerar a reação (Knothe *et al.*, 2010). A produção de biodiesel, via catálise heterogênea, possui vantagens em relação à catálise homogênea, como a facilidade de separação do catalisador do produto final, sendo possível sua reciclagem, redução da perda do produto no processo de recuperação e purificação além de gerar menos efluentes (Alves *et al.*, 2011). Entretanto, são necessárias temperaturas de reação mais altas e uma razão estequiométrica molar de reação maior (Deboni *et al.*, 2017).

O objetivo deste estudo foi avaliar a produção de biodiesel via catálise heterogênea a partir de óleo vegetal e etanol, além de verificar a sua reutilização como catalisador heterogêneo, sem otimizar os parâmetros de reação (temperatura, porcentagem de catalisador e razão molar óleo:etanol). A resina Purolite A503S utilizada como catalisador da reação de transesterificação no presente trabalho, foi selecionada devido as suas características catalítica e adsorvente e devido suas vantagens técnicas e ambientais. Após um ciclo de transesterificação, a resina foi separada e reutilizada novamente, para avaliação da sua atividade catalítica.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. Determinação de voláteis e não voláteis

Os teores de voláteis e não voláteis (determinados por gravimetria) obtidos para a resina Purolite A503S são descritos na Tabela 1. Comparando os resultados obtidos com a retenção de umidade do fabricante (61-66 % forma Cl⁻), a resina utilizada neste trabalho apresenta uma porcentagem de voláteis dentro dos limites estabelecidos. O pré tratamento da resina Purolite A503S foi realizado pelo método proposto por Deboni et al., 2017, a resina apresentou uma maior porcentagem de voláteis após o pré-tratamento devido ao seu acondicionamento em etanol.

Tabela 1 – Porcentagem em peso da resina Purolite A503S antes e depois do pré-tratamento.

Purolite A503S	%p, não voláteis	%p, voláteis
antes do pré-tratamento	48,3	51,7 (forma Cl ⁻)
depois do pré-tratamento	36,0	64,0 (forma OH ⁻)

A porcentagem de voláteis foi obtida para a determinação da quantidade de etanol utilizada nas reações de transesterificação. A partir desses valores é possível obter a razão molar óleo:etanol considerando a quantidade de etanol retida no interior da resina e, consequentemente, a porcentagem de resina em base seca para cada condição.

2.2. Determinação do índice de acidez

A determinação de acidez dos óleos foi realizada, de acordo com o método oficial Ca 5a-40 (AOCS, 2009). Os valores do índice de acidez (expresso em % de ácido oleico, Método AOCS Ca 5a-40), determinado experimentalmente para cada óleo (canola e milho refinados e milho degomado), são apresentados na Tabela 2. O óleo de milho degomado, como esperado, possui um índice de acidez maior, pois não passou por etapas de refino como os óleos de canola e milho comerciais.

Tabela 2 – Valores de índice de acidez dos óleos vegetais.

Óleo vegetal	Índice de acidez (mgKOH g⁻¹)	% de ácido oleico
Canola Refinado	0,54	0,21
Milho Refinado	0,80	0,40
Milho Degomado	4,22	2,07

Após a reação de transesterificação para o óleo de milho degomado, verificou-se a porcentagem de ácido oleico presente na amostra. O resultado obtido foi de 0,09 % de ácido oleico no biodiesel obtido após a reação de transesterificação. De acordo com o estudo de Deboni et al., 2017 a redução de porcentagem de ácidos graxos livres se deve à adsorção do sítio ativo presente na resina, desta forma a resina possui além da sua capacidade catalítica a capacidade de adsorção de ácidos graxos.

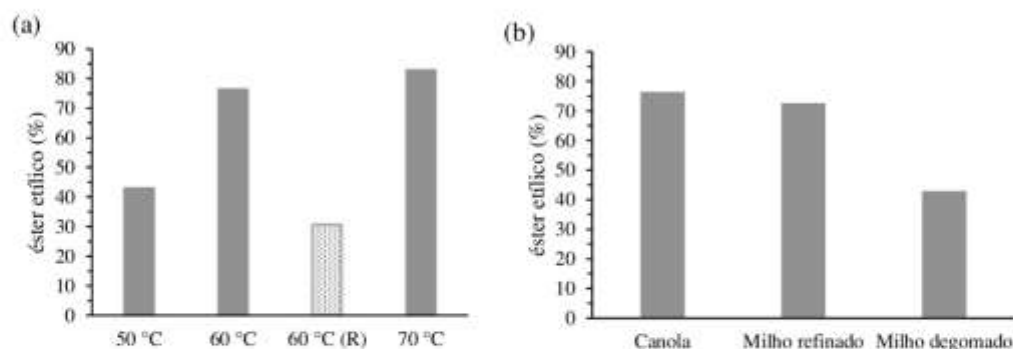
2.3. Ensaios de transesterificação

As reações de transesterificação etanólica via catálise heterogênea foram realizadas em três diferentes temperaturas (50°C, 60°C e 70°C) com razão molar óleo:etanol 1:9 e 10 % de catalisador (resina Purolite A503S) em relação a massa do meio reacional (óleo vegetal + etanol). A reação foi mantida à temperatura e agitação constantes por 8 horas. Em seguida, cessou-se a agitação e o catalisador e o meio reacional foram separados por filtração em papel de filtro e colocados em estufa para evaporação do etanol. Os ésteres etílicos foram quantificados de acordo com o método proposto por Andrade, Mazzei e d'Avila (2011).

A Figura 1 mostra a influência da temperatura no rendimento em ésteres etílicos obtidos para as condições de transesterificação a partir do óleo de canola com a resina Purolite A503S nas diferentes temperaturas (50 °C, 60°C e 70°C) e para a resina reutilizada (R) a 60 °C. Já a Figura 2 compara o rendimento em ésteres etílicos de diferentes fontes vegetais, óleo de canola e milho refinados e o óleo de milho degomado (índice de acidez maior, cerca de 2 % de ácido oleico quando comparado aos óleos comerciais, com acidez menor que 0,5 % - Tabela 2).

O efeito da temperatura de reação é evidente. Os dados apresentados na Figura 1a, mostram que quando há um aumento de temperatura de reação, a conversão final de ésteres aumenta. A temperatura tem influência na viscosidade e na densidade do óleo e o seu aumento auxilia a homogeneidade da solução durante a etapa de reação e, consequentemente, melhora o rendimento. No entanto, o aumento na conversão com a temperatura deve ser avaliado (custo-benefício do consumo de energia), pois de 50 °C para 60 °C houve um aumento significativo no rendimento, 43 % e 76,4 % de ésteres etílicos, respectivamente, enquanto que a 70 °C o aumento foi menor, rendimento de 82,9 %.

Figura 1 – (a) Rendimento de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de canola refinado em diferentes temperaturas com a resina e com a resina reutilizada [1 ciclo a 60 °C (R)]; (b) Rendimento de ésteres etílicos a partir da transesterificação de diferentes óleos vegetais (canola e milho refinados e milho degomado) a 60 °C.



Efeito da composição do óleo vegetal (Figura 1b): O óleo de canola e milho refinados possuem como seu principal componente, ácido oleico (C18:1) e ácido linoleico (C18:2), respectivamente, que possuem cadeias longas, por isso os valores de conversão de ésteres entre eles é próximo. Já no

caso do óleo de milho degomado, o menor rendimento em ésteres etílicos é devido à presença de outros componentes como, fosfolipídios, que possuem cadeias longas de hidrocarbonetos, interagindo menos com os sítios ativos das resinas quando comparado aos óleos refinados, pois possuem cadeias carbônicas menores e menos interferentes para a reação.

Efeito da reutilização da resina: É possível observar na Figura 1a que o rendimento de ésteres etílicos para a resina reutilizada (1 ciclo) é menor, 30,6% de biodiesel etílico. A redução no valor de ésteres obtidos durante a reação deve-se a diminuição da sua atividade catalítica. Essa redução pode estar atrelada ao procedimento de lavagem da resina após seu primeiro uso comprometendo o pré-tratamento ou também a obstrução dos sítios ativos, consequentemente diminuindo o número disponível para realizar a troca iônica.

3. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, é possível produzir biodiesel via catálise heterogênea a partir de óleo vegetal e etanol e, também reutilizar o catalisador heterogêneo (resina Purolite A503S). Por meio deste, também foi possível verificar que quanto maior a temperatura, maior o rendimento da reação devido a influência que esse parâmetro tem sobre a viscosidade e densidade do óleo, porém ao utilizar uma temperatura elevada, 70 °C, o aumento na porcentagem de biodiesel produzido não foi tão significativo. A composição dos óleos bruto e refinado influenciam o rendimento da reação, para os óleos de milho e canola refinado o rendimento de ésteres etílicos foi próximo de 72,6% e 76,4%, respectivamente. Já para o óleo de milho degomado o rendimento foi de 42,9%. E, por último, a reutilização da resina pode influenciar a quantidade de ésteres obtidos devido a obstrução dos sítios ativos disponíveis para realizar a troca iônica. No entanto, estudos mais aprofundados sobre as melhores condições e a reutilização da resina estão em andamento.

4. REFERÊNCIAS

- ALVES, M. B.; Desenvolvimento de Sistemas Catalíticos para a Produção de Biodiesel a partir de Matérias-primas com Elevados Teores de Ácidos-graxos. *UnB*. Brasília, 2011.
- A.O.C.S. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 2009, AOCS Press: Champaign, USA.
- DEBONI, T. M.; Desacidificação e Produção de Biodiesel no Processamento de Óleo de Soja Utilizando Resina Aniônica. *UNICAMP*. São Paulo, 2017.
- DEMINBRAS, A.; Progress and Recent Trends in Biodiesel Fuels. *Energy Conversion and Management*, v. 50, p. 14-34, 2009.
- KNOTHE, G.; Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, p. 364-373, 2010.
- MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.; Renew Sustain. *Energy Rev*, v. 10, p. 248, 2009.